Série A, N° 2822
N° d'ordre : 3693

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert SCHAAL
INGÉNIEUR E.N.S.C.P.
ASSISTANT à la Faculté des Sciences

1re Thèse. — **Contribution à l'étude de très faibles constantes d'ionisation.**

2e Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 7 Décembre 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. E. DARMOIS *Président,*
PREVOST
GELOSO } *Examinateurs.*
SOUCHAY

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1956

Série A, N° 2822
N° d'ordre : 3693

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert SCHAAL
INGÉNIEUR E.N.S.C.P.
ASSISTANT à la Faculté des Sciences

1re Thèse. — **Contribution à l'étude de très faibles constantes d'ionisation.**

2e Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 7 Décembre 1954 devant la Commission d'Examen.

MM. E. DARMOIS *Président,*
PREVOST
GELOSO } *Examinateurs.*
SOUCHAY

BESANÇON
IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PERES.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.
E DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparee.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
FRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jacques BOURCART .	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE .	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supér.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Mécanique générale.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE	T	Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS	T	Physique
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
Max MORAND		Physique.
SOLEILLET	T	Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Biologie animale (P. C. B.).
EICHHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
AUDUBERT	T	Electrochimie.
L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radio-Electricité.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.
THIRY	T	Mécanique appliquée.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie (P. C. B.).
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Chimie-Physique (M. P. C.).
WIEMANN	T	Chimie (M. P. C.).
JACQUINOT	T	Physique (P. C. B.).
VASSY		Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
HOCART	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.).
MAY		Biologie animale (P. C. B.).
FELDMANN		Biologie (P. C. B.).
GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
JOST	T	Biologie (P. C. B.)
FORTET		Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
BENARD		Chimie (P.C.B.).
BUVAT.....		Botanique (E.N.S.).
DUGUE		Statistique mathématique.
GELOSO		Chimie (P.C.B.).
SOULAIRAC		Psychophysiologie.
ULRICH		Physiologie végétale.
MARÉCHAL		Optique théorique et appliquée.

Secrétaire..... Ch. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A tous les miens.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551509_0007

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Enseignement de Chimie, lorsque j'étais assistant aux travaux pratiques de chimie générale.

Je remercie tout particulièrement M. le Professeur Geloso, qui a toujours mis à ma disposition tous les moyens de travail nécessaires.

Je remercie M. Rumpf, Maître de recherches, de tous les conseils éclairés qu'il m'a donnés, depuis le début de ce travail.

Je suis heureux d'exprimer à M. Souchay, Maître de conférences, ma profonde gratitude pour la sympathie qu'il n'a cessé de me témoigner depuis mon arrivée au laboratoire.

Je remercie M. le Professeur E. Darmois, Membre de l'Institut, et M. Prévost, Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Normale Supérieure, qui ont bien voulu me faire l'honneur de présider et de faire partie de mon jury de thèse.

NOUVELLES MÉTHODES CRYOMÉTRIQUES ET POTENTIOMÉTRIQUES DE MESURE DES TRÈS FAIBLES CONSTANTES D'IONISATION

La chimie organique présente, comme la chimie minérale, quelques séries de composés dont les propriétés acido-basiques sont très nettes : acides carboxyliques et sulfoniques, amines aliphatiques, phénols, etc. ; mais ces séries sont peu nombreuses et la plupart des autres composés organiques semble être dépourvue de tout caractère ionogène.

Cependant Lowry ([1]), en 1924, admettait déjà qu'un grand nombre de réactions organiques avait un caractère ionique mais ne pouvait en apporter de preuves expérimentales car, à part les séries déjà citées, les composés organiques ont des constantes d'ionisation très faibles.

Jusqu'en 1928, en effet, il n'existe aucune méthode physico-chimique pour mesurer les constantes d'ionisation d'acides ou de bases très faibles et le caractère acido-basique de quelques composés n'avait été mis en évidence qu'indirectement (solubilité dans la soude ou l'acide sulfurique, changement de coloration dans ces mêmes milieux...). Seules quelques évaluations de l'ordre de grandeur de 10^{-15} avaient été données : pour la deuxième constante d'ionisation de l'acide picrique, par exemple, Eisenbrand et von Halban ([2]) indiquent les deux valeurs 3.10^{-15} et $1,6.10^{-16}$ sans pouvoir choisir entre elles par suite de l'imprécision de leur méthode.

Le principal obstacle aux mesures de constantes d'ionisation très faibles est constitué par le solvant habituellement employé, l'eau, dont les propriétés acido-basiques ne sont pas négligeables. Par suite de l'hydrolyse des sels, il n'est possible de mesurer dans l'eau des constantes d'ionisation inférieures à 10^{-13} que par une méthode cryoscopique nouvelle. Dans ce cas, la limite des mesures atteint 10^{-15}, ce qui est environ l'ordre de grandeur des constantes d'acidité et de basicité de l'eau.

Il est donc nécessaire pour étudier les ionisations très faibles de travailler en solvants non aqueux. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques s'est surtout développée depuis 1928, ce qui a permis de mettre au point de nombreux titrages de composés, soit simplement insolubles dans l'eau, soit trop faiblement acido-basiques pour y donner un point d'équivalence net, lors d'une réaction de neutralisation. Par contre, l'emploi des solvants non aqueux pour la mesure des constantes d'ionisation a été moins fréquent, car ces déterminations sont compliquées par le fait suivant :

L'ionisation d'un composé dépend de la constante diélectrique et aussi des propriétés physico-chimiques du milieu, de sorte que les valeurs déterminées dans un solvant sont différentes de celles que l'on mesure dans l'eau et qu'il n'est pas toujours possible de les raccorder à l'échelle des pH en solution aqueuse.

Si l'on choisit pour tous les milieux le même état de référence (par exemple l'activité tendant vers la concentration à dilution infinie dans l'eau), les constantes d'ionisation thermodynamiques sont indépendantes du solvant utilisé (si celui-ci n'a pas un caractère acido-basique trop marqué). Les constantes mesurées dans ces solvants sont, par contre, des constantes apparentes reliées aux précédentes par la formule :

$$K = K_T \cdot \frac{f_{AH}}{f_{A^-}} \quad \left(\begin{array}{c} \text{pour un acide} \\ AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \end{array} \right)$$

Le logarithme du rapport des coefficients d'activité varie avec le solvant suivant l'inverse de la constante diélectrique, mais il a été vérifié expérimentalement dans un grand nombre de cas que, pour deux composés semblables, la variation est la même de l'eau à un solvant donné. Ce fait permet de dresser des tableaux d'acidité relative et de comparer ces différents composés à ceux qui peuvent être encore mesurés dans l'eau.

Dès que les composés étudiés diffèrent, surtout par la nature de leur charge, les variations sont

différentes et les acidités de deux composés ne conservent pas un écart constant, lorsque le solvant change. Pour chaque type de charge (ion chargé positivement, ion négatif, etc...), il faut alors dresser des tableaux différents d'acidité relative.

Remarque. — Même des composés aussi voisins que les amines primaires, secondaires et tertiaires ne conservent pas les mêmes basicités relatives, lorsque la constante diélectrique des solvants diminue de sorte que dans l'éthanol ou dans le dioxanne, l'amine primaire est plus basique que l'amine secondaire, qui elle-même est plus basique que l'amine tertiaire ([3]).

Les solvants non aqueux permettent donc de mettre en évidence des propriétés acido-basiques très faibles et de mesurer les constantes d'ionisation apparentes, relatives au solvant employé. Ces valeurs ont pu quelquefois être comparées utilement aux valeurs déterminées dans l'eau et ont ainsi permis de prolonger l'échelle des pH au-dessous de 0 et au-dessus de 14.

Bases faibles.

L'étude des bases faibles débute avec les travaux de Hall, Conant, Werner ([4 à 8]) qui effectuent de très sérieuses recherches sur l'électrométrie dans l'acide acétique anhydre. Leur technique est à la base de tous les travaux potentiométriques dans les solvants non aqueux.

L'acide acétique anhydre, facile à obtenir pur, possède un produit ionique comparable à celui de l'eau :

$$[CH_3\ CO_2H_2^+]\,[CH_3\ CO_2^-] = 2{,}5.10^{-13}$$

L'échelle d'acidité mesurable dans ce solvant est, par conséquent, du même ordre que dans l'eau, mais décalée vers les hautes acidités (de pK = + 4,7 à pK — 6 environ). Il permet ainsi d'observer des différences entre les acides « forts » usuels, qui ne sont plus tous complètement ionisés :

$$ClO_4H > BrH > SO_4H_2 > ClH > NO_3H$$

les rapports de conductivité y sont respectivement de 400, 160, 30, 9 et 1 et seul l'acide perchlorique peut être considéré comme « fort ».

Hall et Conant emploient une électrode à chloranile-hydrochloranile comme indicatrice d'ions hydrogène et relient leur cellule de mesure par l'intermédiaire d'un pont au chlorure de lithium à une électrode de référence au calomel.

Les courbes de titrage montrent que l'on peut encore doser l'urée dans ce solvant, tandis que des bases plus faibles comme l'acétanilide ne donnent plus de saut de potentiel au point d'équivalence Hall ([6]) dresse ainsi une échelle d'acidité arbitraire $(pH)^{HAc}$, qui permet d'évaluer la force relative d'un certain nombre de bases organiques. Le tableau suivant donne les pK, tous négatifs, des bases les plus faibles étudiées.

	$(pK)^{HAc}$
Nitro-4 dichloro-2,6 aniline	— 3,69
Propionitrile	— 3,65
Formanilide	— 3,49
Acétanilide	— 2,59
Tribromaniline	— 2,52
Phénylurée	— 2,00
Acétamide	— 1,64
Urée	— 0,93
Diméthylpyrone	— 0,76
Acétoxime	— 0,05

Le décalage entre cette échelle arbitraire $(pH)^{HAc}$ qui s'applique au type suivant de base :

$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+$$

et celle des pH en solutions aqueuses est de — 1,7 environ.

Comme pour toutes les mesures électrométriques en solvants non aqueux, la précision est limitée par la reproductibilité des potentiels donnés par les électrodes ; ce potentiel n'est défini qu'à quelques mV près dans la région moyenne et l'erreur atteint vite une trentaine de millivolts pour les hautes acidités, de sorte que la plupart des valeurs indiquées ne sont définies qu'à ± 0,2 unité de pK près.

Pour éviter ces inconvénients, les autres travaux sont effectués par la méthode colorimétrique, qui donne des résultats plus précis. Hall, Meyer et Spengeman ([9], [10]) comparèrent alors les résultats obtenus par électrométrie et par colorimétrie pour quelques composés déjà cités.

Puis, Lemaire et Lucas ([11]) appliquèrent la même méthode pour déterminer les pK (rapportés à l'eau) de nouveaux corps :

	pK
Acétonitrile	— 4,2
Dioxanne	— 4
p-toluène sulfonamide	— 3,2
Eau	— 2,3
Acétanilide	— 0,9
Acétamide	+ 0,1
Urée	+ 0,5
Diphénylamine	> 1,1

La précision est augmentée par l'emploi de cette méthode colorimétrique et atteint ± 0,1 pK.

L'acide acétique, considéré en tant que base avec formation d'ions $CH_3CO_2H_2^+$ présente un pK de — 6 environ, comme l'ont montré les travaux de Usanovich et Sumarokova ([12]) sur la formation du perchlorate d'acide acétique, et cette valeur limite

l'acidité. HAMMETT et DIETZ ([13]) essayent l'acide formique pour titrer des bases plus faibles encore, mais les difficultés dues à la non-reproductibilité des électrodes sont plus fortes et HAMMETT et DEYRUP ([14]) reprennent la colorimétrie. Les plus bas pK qu'ils purent ainsi évaluer dans l'acide formique ont pour valeurs (rapportées à l'eau) :

Propionitrile	— 3,90
Eau	— 3,43
Acétanilide	— 1,50

Pour mesurer des valeurs beaucoup plus faibles, HAMMETT et ses collaborateurs ([15] à [18]) étudient l'acide sulfurique et l'acide perchlorique comme solvants, mais leur méthode diffère sensiblement des méthodes précédentes. Par suite de leur grande acidité, il n'est pas possible, en effet, d'effectuer un titrage par un acide encore plus fort ; de plus, le produit ionique de l'acide sulfurique pur (10^{-3}) est très grand, et l'échelle d'acidité utilisable serait très réduite. La méthode consiste donc à opérer non sur le solvant pur, mais sur des mélanges de l'acide et d'eau, chaque mélange représentant une valeur particulière de l'acidité, que les auteurs repèrent par « la fonction d'acidité H_0 ». Ces différents mélanges se conduisent comme des solutions tampon en solutions aqueuses et la valeur H_0 est déterminée de proche en proche à l'aide d'indicateurs colorés.

Cette méthode est très fructueuse, et s'applique également dans l'ultra-violet ; elle a permis d'atteindre des valeurs beaucoup plus faibles que celles qu'avaient fourni les méthodes déjà décrites, et nous les reproduisons dans le tableau suivant :

	pK
O-nitraniline	— 0,13
p-nitro diphénylamine	— 2,38
Dichloro-2,4 nitro-6 aniline	— 3,22
p-nitroazobenzène	— 3,35
Dinitro-2,6 méthyl-4 aniline	— 4,32
Dinitro-2,4 aniline	— 4,38
N, N-diméthyl trinitro-2,4,6 aniline	— 4,69
p-méthylacétophénone	— 5,35
Benzylidène-acétophénone	— 5,61
p-benzoylnaphtalène	— 5,92
Acétophénone	— 6,02
p-benzoyldiphényle	— 6,19
n-butyrophénone	— 6,21
Propiophénone	— 6,28
p-bromacétophénone	— 6,40
Bromo-6 dinitro-2,4 aniline	— 6,59
Isobutyrophénone	— 6,72
Acide benzoïque	— 7,25
Acide phénylacétique	— 7,59
Anthraquinone	— 8,18
Trinitro-2,4,6 aniline	— 9,29

La dernière valeur obtenue (— 9,29) correspond à 98 % d'acide sulfurique.

Puis BRANDT ([19]) put encore prolonger cette fonction d'acidité dans des mélanges d'acide et d'anhydride sulfurique, ce qui permit d'atteindre la valeur de la constante de basicité du nitrobenzène :

	pK
p-nitrotoluène	— 10,28
p-chloronitrobenzène	— 11,26
Nitrobenzène	— 11,86

mais les mesures doivent alors être effectuées rapidement, car l'anhydride réagit sur les bases utilisées, en les sulfonant.

Cet ensemble de méthodes fut complété par GORDY et STANFORD ([20]) qui, au cours de recherches sur la liaison hydrogène, trouvèrent un procédé très intéressant pour obtenir une valeur de la basicité de quelques liquides organiques.

L'alcool deutérométhylique CH_3OD présente le même spectre d'absorption I.R., qu'il soit dissous dans un solvant neutre comme le benzène ou à l'état de vapeur. Lorsque l'on remplace le solvant neutre par un solvant basique, la bande caractéristique devient plus intense et subit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, soit $\Delta\mu$ le déplacement exprimé en microns. En étudiant des composés dont l'ionisation était déjà connue, GORDY et STANFORD établissent la formule empirique suivante :

$$\Delta\mu = 0{,}0147 \log K_b + 0{,}194$$

pour une solution normale de méthanedeutérol dans le liquide étudié. Appliquée à quelques bases très faibles, cette formule donne :

	K_b
Nitrobenzène	4.10^{-25}
Benzaldéhyde	8.10^{-20}
Acétone	2.10^{-18}
Acétophénone	1.10^{-20}
Acétate d'éthyle	8.10^{-20}
Ether isopropylique	9.10^{-16}

Pour l'acétophénone, l'accord avec les travaux de FLEXSER et HAMMETT est parfait ; par contre, pour le nitrobenzène, la valeur obtenue est plus faible que celle de BRANDT ($\Delta pK = 1{,}2$). Pour d'autres composés, la méthode conduit à des valeurs aberrantes ; par exemple, le calcul des constantes d'ionisation d'après les déplacements donnés par GORDY conduit à — 7,1 pour l'acétonitrile, — 0,27 pour l'éther ordinaire, — 1,7 pour l'éther isopropylique (les éthers seraient alors mesurables dans l'eau). L'emploi de cette méthode ne peut ainsi se généraliser.

Acides faibles.

En 1932, CONANT et WHELAND ([21]) donnèrent un tableau d'acides très faibles classés par ordre de

force décroissante, sans préciser la valeur de chaque constante. Ils se basaient sur le déplacement d'un acide de son sel par un acide plus fort, pour établir leur force relative.

En 1936, MacEwen [22] étudie une trentaine d'acides de proche en proche, à partir de l'alcool méthylique dont la constante de dissociation (10^{-16}) avait été mesurée par Unmack [23]. Les valeurs indiquées n'expriment que des ordres de grandeur et sont surtout intéressantes au-dessous de 10^{-20}, où il n'existe encore aucune autre détermination :

	pK
Pyrrole	16,5
Ethanol	18
Isopropanol	
Benzhydrol	
Phénylméthanol	
Triphénylcarbinol	19
Butanol tertiaire	
Acétophénone	
Phénylfluorène	21
Phénylacétylène	
Indène	
Diphénylamine	23
Fluorène	25
Aniline	27
Xanthane	29
Triphénylméthane	33
Diphénylméthane	35
Cumène	37

En 1943, Bell [24] étudie les vitesses de réaction entre les cétones et les ions HO^- et en tire les valeurs suivantes :

	pK
Acétone	20
Ethanol	19,7
Acétophénone	19,2
Acétonylacétone	18,7
Chloracétone	16,5
Bromacétone	16,1
Dichloracétone	14,9
Malonate éthyle	12,9

Puis, King et Marion [25] se basent sur la vitesse de la décomposition de la nitrosotriacétonimine, catalysée par les ions HO^-, mais non par les acides faibles : ils peuvent ainsi mesurer la concentration de ces ions HO^- restés libres par suite de l'hydrolyse au cours d'un titrage de l'acide étudié par une base forte. Les valeurs suivantes sont extrapolées à force ionique nulle, et représentent les constantes thermodynamiques vraies :

Acétoxime	Méthyléthylcétoxime	Diéthylcétoxime
$3{,}83.10^{-13}$	$3{,}54.10^{-13}$	$2{,}54.10^{-13}$

Schwarzenbach et Sulzberger [26] emploient des solutions de soude et de potasse concentrées pour obtenir de fortes alcalinités, mais la viscosité de ces solutions et l'insolubilité de la plupart des composés organiques n'ont pas permis d'étendre leur méthode.

Stearns et Wheland [27] utilisent comme solvant l'éthanol absolu, qui est moins acide que l'eau (pK # 19). Ils y effectuent de véritables titrages spectrophotométriques, en employant comme base forte l'éthylate de sodium, mais la constante diélectrique de l'alcool (D = 25) produit un abaissement des constantes d'ionisation des acides faibles étudiés, de telle sorte que si l'on rapporte les plus grandes valeurs de pK ainsi obtenues, à l'échelle des pH en solution aqueuse, elles ne dépassent pas 16 (ΔpK # 3 entre l'eau et l'éthanol).

	pK
Trinitro-4,4',4'' triphénylméthane	17,44
Dinitro-2,4 diphénylamine	17,71
Dinitro-2,4 aniline	18,46
Nitro-4 diphénylamine	20,60

Le dernier travail est effectué par Deno [28] en 1952, en même temps que le nôtre. Il établit, dans les mélanges d'eau et d'hydrazine, une fonction d'acidité qui permet de mesurer des constantes jusqu'à 10^{-16}. Ses valeurs sont en bon accord avec nos résultats, sauf pour le nitro-3 carbazole que nous trouvons moins acide.

DÉTERMINATIONS CRYOSCOPIQUES DE CONSTANTES D'IONISATION

Nous avons mis au point une technique qui s'applique aussi bien aux acides qu'aux bases, dont les constantes d'ionisation sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-15}, à condition que ces composés soient nettement solubles ($\geqslant$ 0,4 M) dans les solutions aqueuses de sels minéraux.

La cryoscopie avait déjà été employée pour déterminer l'acidité de composés aldéhydiques par Auerbach [29] et Euler [30] ; mais, dans les conditions habituelles d'utilisation, l'application en est difficile, car les lois reliant l'abaissement du point de fusion aux concentrations ne sont pas simples lorsqu'il s'agit d'électrolytes. A la suite de divers travaux dans des solutions saturées de sulfate de sodium, il a été constaté que l'abaissement cryoscopique du point de transition était rigoureusement proportionnel à la concentration en ions HO^- (Souchay, Schaal) [31]. La simplicité de cette loi et la commodité de la technique nous ont incités à orienter nos recherches dans cette direction et à appliquer cette constatation, tant aux bases qu'aux acides faibles.

Avantages de cette méthode sur l'électrométrie.

En général, l'électrométrie constitue la méthode la plus simple pour la détermination de constantes de dissociation acides ou basiques dans les solutions aqueuses. Elle devient cependant d'un emploi malaisé lorsque les basicités ou acidités sont inférieures à 10^{-12}, pour les raisons suivantes :

1. Lors de l'addition d'un acide fort à la base faible, la concentration des ions H^+ est très voisine de celle de la solution d'acide fort, amenée à la même concentration, sans base faible (en effet, l'hydrolyse du sel formé est quasi totale). Ainsi, lorsque l'on ajoute un équivalent d'acide nitrique à une solution de base faible à la concentration 0,4 M, nous verrons que la concentration en ions H^+ est de 0,238 si le pK de la base est + 0,39, et de 0,36 si le pK est — 0,70, alors que pour l'acide nitrique seul, cette concentration serait de 0,40. Or, les mesures électrométriques permettent difficilement, surtout dans cette zone d'acidité, d'apprécier avec précision de telles différences. Cela tient en particulier à ce que leurs indications sont proportionnelles aux logarithmes des concentrations, et non pas directement à ces concentrations : les très faibles différences que l'on doit mettre en évidence le deviennent encore plus par l'emploi de l'échelle logarithmique.

2. Dans les milieux fortement acides ou basiques, les électrodes employées ne donnent pas toujours satisfaction : l'électrode en verre présente de fortes erreurs qu'il n'est pas facile d'évaluer et qui sont souvent de l'ordre de grandeur des différences étudiées ; l'électrode d'hydrogène ne peut être utilisée avec des produits facilement réductibles...

Pour résoudre ce problème par électrométrie, il faut recourir à des méthodes différentes.

a) On peut faire intervenir un solvant autre que l'eau, dans lequel les différences de potentiels à mesurer soient plus grandes (absence d'hydrolyse) : c'est ce que nous avons fait en employant le nitrobenzène et l'acide dichloracétique (chap. suivant).

b) On peut mesurer le pH d'une solution renfermant une très petite quantité d'un acide fort en présence d'un gros excès de la base difficilement ionisable ; cette dernière arrive à neutraliser une quantité assez importante de l'acide. Ainsi, Michaelis ([32]) mesure les constantes d'ionisation de polyols et de sucres dans le domaine des faibles acidités. Mais cette méthode peut être complètement faussée si la base faible employée en grosse quantité renferme une trace d'impureté plus basique ; pour les acides faibles, toute trace de gaz carbonique est également très gênante. Et surtout, elle revient à n'explorer que le début de la courbe de titrage, si bien que, lorsque la substance présente plusieurs acidités, on ne peut mettre en évidence qu'une seule d'entre elles, la première, si les autres en diffèrent suffisamment, ou l'acidité globale, si elles sont de même ordre.

Les techniques cryoscopiques que nous allons exposer permettent de dépasser les possibilités de l'électrométrie en solutions aqueuses dans le domaine des faibles ionisations.

A. Bases faibles.

Cryoscopie dans l'eutectique nitrate de potassium-eau. — Le mélange *nitrate de potassium-eau* se comporte à la température de l'eutectique (— 2,7°) comme un solvant cryoscopique [Muller ([33])] : si l'on dissout une substance dans ce mélange, l'abaissement de la température eutectique suit une loi simple, analogue à celles de Raoult pour un solvant pur. Mais le gros avantage de la cryoscopie dans un tel mélange est que, si le produit ajouté est un électrolyte à ion commun (nitrate ou sel de potassium), seul l'ion *non* commun participe à l'abaissement : l'interprétation des mesures se trouve alors considérablement simplifiée.

En particulier, nous avons constaté qu'en ajoutant de l'acide nitrique dans un tel milieu, l'abaissement était, dans un grand intervalle de concentrations, proportionnel à la concentration en acide, donc aux ions H^+ (puisque les ions NO_3^- sont inactifs).

Relations utilisées. — Considérons une base très faible BOH, à la concentration C. Si nous y ajoutons de l'acide nitrique pour la neutraliser suivant le processus :

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$

une faible partie seulement des ions H^+ entrera en réaction à cause de l'hydrolyse poussée du sel NO_3B. Soit x le nombre de molécules NO_3H ajouté par molécule de base (fraction d'équivalent). Si BOH n'avait pas de propriétés basiques, la concentration de H^+ serait Cx ; en réalité, elle est un peu inférieure. Par un étalonnage préalable, il est facile de savoir quel serait l'abaissement cryoscopique, si les ions H^+ ajoutés n'avaient pas réagi ; la différence entre cet abaissement et l'abaissement mesuré correspond à la quantité d'ions H^+ entrés en réaction, soit $Cx - (H^+)$, en figurant les concentrations par des parenthèses.

La concentration des ions B^+ formés est égale à celle des ions H^+ entrés en réaction, soit $Cx - (H^+)$. La concentration de la base libre sera :

$$(BOH) = C - (B^+) = C(1 - x) + (H^+)$$

Si K désigne la constante de dissociation apparente de la base (à la force ionique où l'on opère) (*) :

$$\frac{(B^+)\ (HO^-)}{(BOH)} = K$$

ce qui donne, en remplaçant (B^+) et (BOH) par leurs valeurs et (HO^-) par $\frac{K_w}{(H^+)}$ (K_w = produit ionique de l'eau que nous pouvons prendre égal à 10^{-14}) :

$$K = \frac{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right] . K_w}{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]} \qquad (1)$$

MODE OPÉRATOIRE

A. Etalonnage.

Il s'agit de déterminer la correspondance entre l'abaissement cryoscopique dû aux ions H^+ et leur concentration, exprimée en ions-g par 1.000 cm³ d'eau. Pour nous placer dans des conditions opératoires bien identiques aux conditions du titrage, nous opérons en présence de glucose, à une concentration égale à celle de la base étudiée (soit 0,4 M), mais ne se combinant pas aux ions H^+, si bien que l'abaissement mesuré après addition d'acide, diminué de l'abaissement pour $x = 0$ (glucose pur), représente bien l'abaissement dû aux ions H^+ ajoutés.

En fait, il faut appliquer un certain nombre de corrections, car l'addition d'acide nitrique dilue les substances étudiées : 1 cm³ de NO_3H (13,4 N) contient en effet 0,536 cm³ d'eau, si bien que l'addition de n cm³ du réactif se traduit par une augmentation du volume d'eau de 0,536 n cm³. Les explications qui suivent permettront de comprendre les corrections à effectuer :

1. A 50 cm³ d'eau, on ajoute 0,02 mole de glucose (soit une concentration de 0,4 M), puis 10 g de NO^3K et l'on mesure l'abaissement de la température eutectique (**) suivant la méthode de la surfusion. On trouve ainsi 0,75.

2. On ajoute ensuite n cm³ de NO_3H (13,4 N) : soit P le nouvel abaissement mesuré.

a) La concentration de NO_3H (n cm³ de NO_3H, 13,4 N, dilués dans un poids d'eau de 50 + 0,536 n cm³) sera de :

$$\frac{13,4\ .\ n}{50 + 0,536\ n}$$

ce qui représente la concentration vraie en ions H^+.

La concentration totale (base + ion correspondant) qui était primitivement de 0,4 M, devient, par suite de la dilution due à l'addition de l'acide nitrique :

$$C_{corr.} = \frac{0,4\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

La formule (1) permet alors de calculer la constante de la base faible.

b) L'abaissement correspondant sera de P, diminué de l'abaissement dû au glucose qui est de :

$$\frac{0,75\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

si l'on admet que cet abaissement est proportionnel aux concentrations (ce qui est, en général, le cas, si les variations ne sont pas trop importantes).

En appelant ΔP corrigé l'abaissement réel dû aux ions H^+ :

$$\Delta P_{corr} = \Delta P_{mes} - \frac{0,75\ .\ 50}{50 + 0,536\ n}$$

En faisant varier n et en mesurant les ΔP correspondants, on obtient le tableau suivant :

n	$(H)^+$	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$\Delta P_{corr.}/(H^+)$
0	0	0,75	0	0
0,4	0,107	0,99	0,239	2,23
0,5	0,133	1,05	0,304	2,29
0,8	0,210	1,22	0,480	2,29
1,0	0,262	1,34	0,600	2,30
1,2	0,314	1,46	0,720	2,31
1,6	0,416	1,71	0,971	2,34
2	0,515	1,97	1,236	2,40
3	0,760	2,54	1,805	2,44

Ainsi, dans les titrages futurs, nous calculerons la concentration des ions H^+ libres en divisant ΔP_{corr} par 2,30 (moyenne).

Ce ΔP_{corr} ne dépend ni de la concentration du glucose, ni de la nature de ce corps.

B. Exécution d'un titrage.

Le mode opératoire est identique à celui qui a été déjà décrit. A la place du glucose, on ajoute le

(*) Cette force ionique, essentiellement due au mélange salin, est grande par rapport à celle de la base, et de plus, ne varie pratiquement pas pendant le titrage : on peut donc employer les concentrations à la place des activités.

(**) C'est-à-dire que l'on refroidit le mélange jusqu'à une température inférieure de 0,2° environ à la température de congélation présumée, puis on fait cesser la surfusion en ajoutant un cristal de glace. La température remonte et reste constante tant qu'il y a du liquide en présence de solide, pour redescendre ensuite ; c'est la température eutectique. Au cours de ces opérations, il est essentiel que l'agitation soit bien régulière, et assez vive.

composé à étudier à la concentration 0,4 M, et l'on mesure l'abaissement de la température eutectique, soit Q. On verse ensuite n cm³ de NO_3H (13,4 N), et l'on mesure à nouveau l'abaissement, soit Δ P. Comme précédemment :

$$\Delta P_{corr.} = \Delta P - \frac{Q \cdot 50}{50 + 0{,}536\, n}$$

et, par suite de l'étalonnage :

$$(H^+) = \frac{\Delta P_{corr.}}{2{,}30}$$

C. Application à quelques bases organiques.

Les composés ont été nécessairement choisis solubles dans l'eau, et également dans le milieu salin considéré. Leurs constantes peuvent être exprimées suivant la théorie classique : $K_b = Y.K_w$ (nous avons effectué le calcul en employant cette terminologie), ou encore suivant la théorie de Brönsted, qui permet de donner le pK du couple acido-basique que forment la base et l'ion correspondant. On passe facilement d'une notation à l'autre ; soit :

$$K = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1}{Y} = \frac{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]}{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right]}$$

et :

$$pK = -\log \frac{(H^+)\left[1 - \left(x - \frac{(H^+)}{C}\right)\right]}{\left[x - \frac{(H^+)}{C}\right]} \qquad (2)$$

Sous cette forme, un pK de + 1 correspond à une constante $K_b = 10^{-13}$. A un pK de — 1 correspond un K_b de 10^{-15}. Ce mode d'expression est un peu plus avantageux pour représenter les variations du pH (ou du potentiel d'acidité) au cours d'un titrage dans les solvants non aqueux. C'est pourquoi nous donnerons les résultats sous les deux formes.

Acétaldoxime : CH_3-CH=N—OH.

x	$\Delta P_{corr.}$	(H^+)	C	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$(H^+)\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0,40	0	0	
0,267	0,120	0,052	0,40	0,135	0,045	2,98
0,534	0,260	0,114	0,398	0,246	0,086	2,86
0,800	0,430	0,187	0,396	0,328	0,126	2,60
1,07	0 572	0,254	0,394	0,426	0,146	2,92
1,33	0,750	0,327	0,392	0,495	0,167	2,98

soit : $K_B = 2{,}8\ K_W = 2{,}8.10^{-14}$
pK = + 0,46

Acétoxime : $(CH_3)_2C$=NOH.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$(H^+)\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,267	0,030	0,233	0,010	23,0
0,534	0,099	0,426	0,024	16,6
0,800	0,172	0,604	0,030	19,7
1,070	0,345	0,700	0,063	16,0
1,35	0,540	0,730	0,063	11,5

soit : $K_B = 17\ K_W = 1{,}7.10^{-13}$
pK = + 1,23

Urée : CO=$(NH_2)_2$.

x	$\Delta P_{corr.}$	$\left(x - \frac{H^+}{C}\right)$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,334	0,141	0,188	0,050	3,64
0,534	0,242	0,270	0,076	3,52
0,800	0,400	0,361	0,113	3,22
1,07	0,570	0,444	0,138	3,21
1,33	0,740	0,512	0,152	3,38

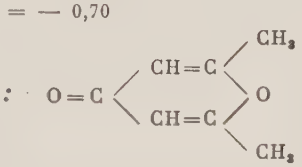
soit : $K_B = 3{,}4.10^{-14}$
pK = + 0,53

Thiourée : CS$(NH_2)_2$.

0	0	0	0	—
0,267	0,211	0,016	0,0984	0,163
0,534	0,424	0,031	0,182	0,280
0,800	0,658	0,050	0,281	0,177
1,070	0,894	0,073	0,362	0,193
1,330	1,13	0,110	0,421	0,262
2	1,84	0,140	0,420	0,225

soit : $K_B = 0{,}2.10^{-14}$
pK = — 0,70

Diméthylpyrone :



x	$\Delta P_{corr.}$	$\left(x - \frac{H^+}{C}\right)$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_w
0	0	0	0	—
0,334	0,161	0,192	0,0656	2,16
0,534	0,272	0,312	0,0965	2,30
0,800	0,425	0,485	0,131	2,40
1	0,560	0,608	0,145	2,70
1,33	0,808	0,864	0,181	2,58

soit : $K_B = 2{,}4.10^{-14}$
pK = + 0,40

Formamide : H—CONH$_2$.

0	0	0	0	—
0,267	0,171	0,064	0,0765	0,836
0,534	0,373	0,109	0,151	0,720
0,800	0,597	0,149	0,224	0,645
1,070	0,822	0,188	0,282	0,666
1,33	1,001	0,250	0,327	0,766

soit :

$$K_B = 0{,}73.10^{-14}$$
$$pK = -0{,}14$$

Acétamide : CH$_3$—CO—NH$_2$.

x	$\Delta P_{corr.}$	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_W
0	0	0	0	—
0,267	0,176	0,057	0,078	0,73
0,534	0,353	0,130	0,140	0,93
0,804	0,568	0,170	0,207	0,82
1,07	0,784	0,224	0,258	0,87
1,33	1,00	0,260	0,308	0,845
2	1,64	0,350	0,415	0,84

soit :

$$K_B = 0{,}82.10^{-14}$$
$$pK = -0{,}09$$

Propionamide : C$_2$H$_5$CONH$_2$.

0,267	0,181	0,051	0,0818	0,625
0,534	0,372	0,090	0,161	0,558
0,800	0,586	0,130	0,230	0,565
1,07	0,812	0,190	0,280	0,675

soit :

$$K_B = 0{,}6.10^{-14}$$
$$pK = -0{,}22$$

Méthylacétamide : CH$_3$—CONH—CH$_3$.

x	ΔP_{corr}	$x - \frac{(H^+)}{C}$	$H^+\left[1-\left(x-\frac{(H^+)}{C}\right)\right]$	K/K_W
0,267	0,150	0,105	0,058	1,8
0,534	0,310	0,195	0,108	1,8
0,800	0,505	0,245	0,166	1,47
1,07	0,710	0,29	0,218	1,34
1,33	0,910	0,33	0,274	1,25

soit :

$$K_B = 1{,}5.10^{-14}$$
$$pK = +0{,}18$$

Diéthylformamide : H—CON(C$_2$H$_5$)$_2$.

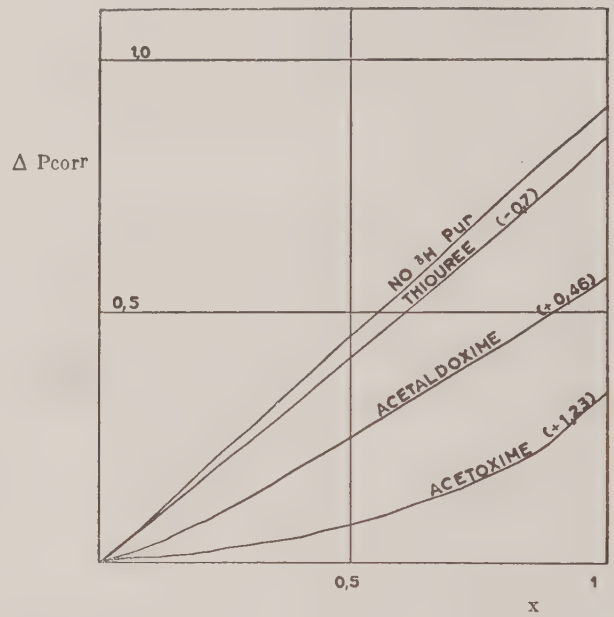
0,267	0,180	0,073	0,079	0,975
0,534	0,342	0,169	0,124	1,36
0,800	0,546	0,197	0,191	1,07
1,07	0,771	0,245	0,245	1,00

soit :

$$K_B = 1{,}10\ 10^{-14}$$
$$pK = +0{,}04$$

D. Domaine d'utilisation de la méthode.

Il est évident que si la constante K_b est extrêmement faible, l'abaissement observé sera (par suite de l'hydrolyse totale du sel), celui de l'acide nitrique pur. Au contraire, si la basicité du composé est suffisamment forte, les ions H^+ seront consommés en presque totalité lors de l'addition d'acide : l'abaissement résultant sera pratiquement nul et la courbe $\Delta P_{corr} = f(x)$ se confondra pratiquement avec l'axe des abscisses.



La figure ci-contre est significative : elle montre que pour des constantes inférieures à $0{,}1.10^{-14}$ environ, les mesures sont très difficiles, car l'écart entre les abaissements dus à l'acide pur ou aux ions H^+ restés libres est très faible : la moindre erreur expérimentale influe beaucoup sur le calcul de K_b. De même, pour une base dont la constante est plus forte que 80.10^{-14} environ, les ions H^+ non combinés au cours du titrage sont en concentration trop faible pour pouvoir être mesurés avec précision. En d'autres termes, la méthode ne couvre que le domaine de basicité compris entre 10^{-15} et 10^{-12} ($-1 < pK < +2$).

Les abaissements cryoscopiques ont été mesurés avec un thermomètre de Beckmann au 1/200 de degré. Pourrait-on augmenter la précision de la méthode, par exemple en employant des couples thermoélectriques ? Nous ne le pensons pas, car dans tous les calculs précédents, nous avons admis que les abaissements dus à la base BOH non ionisée et à l'ion correspondant B^+ étaient les mêmes. La constance des valeurs trouvées pour K_b confirme

que cela est pratiquement exact, mais il n'en est pas nécessairement ainsi en toute rigueur. Nous estimons que, dans l'état actuel des connaissances, il est préférable de s'en tenir à la précision donnée par le thermomètre de BECKMANN.

E. Acides faibles.

Pour la détermination des constantes d'ionisation d'acides plus faibles que 10^{-12}, nous avons pu employer la méthode précédente, en utilisant l'eutectique *nitrate de potassium-eau* et la potasse comme agent de titrage (voir plus loin : acétoxime, etc.). Nous avons, en outre, mis au point une méthode similaire, basée sur l'emploi, comme solvant cryoscopique, du mélange *eau-sulfate de sodium.* A la température de 32,8°, il existe un équilibre entre les formes solides : sulfate anhydre et sulfate décahydraté (point de transition). En présence d'un sel étranger, cette température subit un abaissement qui est relié à la concentration de ce sel par une loi analogue à celle de RAOULT : la méthode revient donc à mesurer l'abaissement du point de transition, au lieu de l'abaissement de la température eutectique, et le fait que cette température (32°8) soit plus haute, rend la technique plus simple : il suffit, en effet, de disposer d'un bain d'eau vers 35° C pour réchauffer les solutions, au lieu du mélange réfrigérant glace + sel nécessaire dans le cas de l'eutectique. Les mesures de température sont plus précises dans ce milieu, car la surfusion cesse immédiatement, dès que l'on amorce la transformation en ajoutant un cristal de sulfate de sodium décahydraté. D'autre part, le refroidissement, effectué à l'air, est bien plus régulier. (Avec l'eutectique nitrate de potassium-eau, on est obligé de refroidir le tube-laboratoire dans le mélange réfrigérant, où le refroidissement est souvent trop rapide et irrégulier. La meilleure manière d'opérer est alors de mettre ce tube-laboratoire dans un deuxième tube un peu plus large, lui-même plongé dans le mélange vers — 10°. Mais, de toutes façons, la température se fixe plus lentement pour l'eutectique que pour le point de transition.)

Cette seconde technique présente un petit inconvénient par rapport à la première : certains composés étudiés sont quelquefois insolubles dans la solution saturée de sulfate de sodium (3,5 M), et nous avons dû alors recourir à l'eutectique, pour pouvoir les étudier (acétoxime, etc...).

Cryoscopie dans le mélange eau-sulfate de sodium. — L'avantage majeur de la cryoscopie dans le sulfate de sodium sur la cryoscopie habituelle dans l'eau réside également dans le fait que, si l'on ajoute un électrolyte à ion commun (sulfate ou sel de sodium), seul, l'ion non commun participe à l'abaissement de la température de transition [DARMOIS E., PERRIN et PERRET ([34], [35])]. En particulier, nous avons vérifié, en introduisant de la soude dans un tel milieu, que l'abaissement était rigoureusement proportionnel à la concentration en base, donc en ions HO^- (puisque les ions Na^+ sont inactifs), dans un grand intervalle de concentrations.

a) *Relations utilisées.* — Ces relations sont identiques à celles qui ont été employées pour les bases faibles. Soit l'acide faible $AH \rightleftarrows A^- + H^+$, avec :

$$K = \frac{(A^-)\ (H^+)}{(AH)}$$

à la concentration totale c. Lors de la neutralisation par la soude, et avec les mêmes notations que dans le chapitre précédent, on a :

$$(AH) = C(1 - x) + (HO^-)$$
$$(A^-) = Cx - (HO^-)$$

d'où :

$$K = \frac{\left[x - \frac{(HO^-)}{C}\right] K_w}{(HO^-)\left[1 - \left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right)\right]} \qquad (1)$$

Nous avons également étudié des acides faibles dont les constantes sont trop proches l'une de l'autre, pour que l'on puisse les calculer indépendamment ; il faut alors effectuer les calculs de la manière suivante : soit les deux équilibres de dissociations successives :

$$\frac{(AH^-)\ (H^+)}{(AH_2)} = K_1 \qquad \frac{(A^{--})\ (H^+)}{(AH^-)} = K_2$$

On a :

$$(AH^-) = \frac{K_1\ (AH_2)}{(H^+)} = \frac{K_1}{K_w}\ (AH_2)(HO^-) = K_1(AH_2)(OH^-)$$
$$(A^{--}) = K'_1\ .\ K'_2\ (AH_2)(HO^-)^2$$

si l'on pose :

$$K'_1 = \frac{K_1}{K_w}$$

et :

$$K'_2 = \frac{K_2}{K_w}$$

Ecrivons que la somme des concentrations de AH_2 et de ses anions est constante, et que la solution est, dans son ensemble, électriquement neutre :

$$(AH_2) + (AH^-) + (A^{--}) = C$$
$$2\ (A^{--}) + (AH^-) = Cx - (HO^-)$$

En remplaçant dans ces équations les concentrations de (AH^-) et de (A^{--}) par leurs valeurs, nous obtenons :

$$x - \frac{(HO^-)}{C} = \frac{2\ K'_1\ K'_2\ (HO^-)^2 + K'_1\ (HO^-)}{1 + K'_1\ K'_2 (HO^-)^2 + K'_1\ (HO^-)} \qquad (2)$$

On voit facilement si l'hypothèse n'attribuant à la substance qu'une seule acidité est suffisante : dans le cas contraire, K calculé par la formule (1) augmente constamment au cours du titrage, surtout dans les hautes alcalinités : K_2 étant plus faible que K_1 ne se manifeste que dans cette zone, et la constante globale K augmente, puisque l'on y intègre un effet supplémentaire (dû à la deuxième constante).

Il faut alors recourir à la formule (2), et les calculs de K_1 et K_2 sont assez laborieux, car l'équation (2) ne peut se résoudre que par la méthode des « approximations successives ». Mais on peut éviter au maximum les tâtonnements en faisant la remarque suivante : au début du titrage, pour les faibles valeurs de x, la deuxième acidité plus faible que la première n'exerce qu'un effet très faible (les termes en $K'_2(HO^-)$ sont négligeables devant les autres) : on tire une première valeur approchée de K'_1, qui est plus ou moins précise suivant que K'_2 est plus ou moins différent de K'_1.

On l'introduit dans l'équation (2), avec d'autres valeurs de x et de (HO^-), et on en tire K'_2 que l'on porte à son tour dans (2) pour calculer une deuxième valeur plus exacte de K'_1, à partir de laquelle on recommence le calcul. Ce procédé aboutit à des valeurs précises de K'_1 et K'_2, d'autant plus rapidement que K'_1 diffère davantage de K'_2, ce qui est souvent le cas. On doit cependant noter que toute erreur sur K'_1 se répercute fortement sur K'_2.

b) *Mode opératoire et exemple.* — Le mode opératoire est identique à celui qui a déjà été employé

1. La soude est à la concentration 10 N, 1 cm³ renfermant 0,93 cm³ d'eau.

2. L'étalonnage est effectué en présence de chlorure de sodium ou de succinate de sodium, et l'abaissement du point de transition, pour des solutions 0,4 M, est alors de 0°77.

Le calcul de ΔP_{corr} s'effectue par la formule suivante :

$$\Delta P_{corr.} = \Delta P_{mes.} - \frac{0,77 \,.\, 50}{50 + 0,93 \,.\, n}$$

On obtient ainsi le tableau d'étalonnage suivant :

n cm³	(HO^-)	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$\Delta P_{corr.}/(HO^-)$
0	0	0,77	0	—
0,5	0,099	0,96	0,197	1,99
1	0,195	1,15	0,394	2,02
2	0,385	1,52	0,783	2,03
3	0,570	1,89	1,166	2,03
4	0,745	2,23	1,520	2,04

Dans les titrages futurs avec de la soude 10 N, on calculera, par conséquent, la concentration en ions HO^- libres, par la relation :

$$(HO^-) = \frac{\Delta P_{corr.}}{2,02}$$

Nous allons maintenant donner un exemple des calculs de deux constantes d'ionisations d'un composé biacide : pour vérifier l'exactitude des valeurs de K'_1 et K'_2 ainsi calculées, nous les portons dans l'équation (2), et en déduisons (HO^-) pour chaque valeur de x. Cette concentration est ensuite comparée à la valeur expérimentale et l'erreur est indiquée dans la dernière colonne du tableau. Etant donné la précision que l'on peut atteindre avec le thermomètre de Beckmann, l'accord est très satisfaisant (erreur inférieure à ± 2 %).

Inositol :

$$K_1 = 3,2.10^{-14}$$
$$K_2 = 0,11.10^{-14}$$

x	$\Delta P_{corr.}$	$(HO^-)_{exp.}$	$(HO^-)_{calc.}$	E %
0	0	0	0	
0,25	0,099	0,047	0,046	+ 2
0,50	0,206	0,097	0,099	— 2
0,75	0,323	0,152	0,155	— 2
1,00	0,458	0,216	0,218	— 1
1,25	0,602	0,284	0,283	— 0,5
1,50	0,743	0,350	0,349	— 0,5
2,00	1,045	0,492	0,497	— 1
2,50	1,367	0,644	0,637	+ 1,5
3,00	1,687	0,795	0,796	0

c) *Applications.* — Cette méthode a pu être appliquée à un grand nombre de composés, aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

En chimie minérale, nous avons mesuré la deuxième constante de l'acide sulfhydrique, en opérant sur le sulfhydrate :

$$H_2S : \quad K_2 = 0,15.10^{-14} \quad pK_2 = 14,82$$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	(HO^-)	$(HO^-)/C$	K_2'
0	0,720	0	0,40	0	0	—
0,25	0,907	0,194	0,39	0,092	0,235	0,16
0,50	1,095	0,389	0,39	0,185	0,474	0,14
0,75	1,265	0,565	0,38	0,269	0,707	0,16
1	1,450	0,75	0,38	0,360	0,947	0,15

Dans ce cas, la première constante est tellement plus forte qu'elle peut être négligée dans le calcul de

K_2. La valeur trouvée pour K_2 est en parfait accord avec celle de KNOX ([36]).

Le borate de sodium donne, lors du titrage, un abaissement identique à celui de la soude pure : la deuxième constante d'ionisation de l'acide borique, si elle existe, est certainement inférieure à 10^{-15}.

De même, par un processus un peu différent, mais basé sur cette méthode, nous avons déterminé la troisième constante de l'acide vanadique $= 6{,}5.10^{-14}$ [SOUCHAY, SCHAAL ([37])], tandis que SOUCHAY et HESSABY ([38]) mesuraient la deuxième constante de l'acide arsénieux : 2.10^{-14}.

En chimie organique, cette méthode cryoscopique dans le sulfate de sodium a pu être appliquée au problème de l'acidité de la fonction -OH des polyols et des sucres.

Polyols. — La fonction -OH ne présente pas une acidité suffisante pour être mesurée en solution aqueuse. Cependant, son acidité peut être renforcée par la présence d'autres fonctions identiques, d'une double ou triple liaisons, etc... Elle se prête alors à une mise en évidence par cryoscopie.

Glycol :

$K = 0{,}66.10^{-14}$

$pK = 14{,}18$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	(HO^-)	$(HO^-)/C$	K'
0	0,710	0	0,40	0,00	0	—
0,25	0,872	0,169	0,39	0,079	0,203	0,61
0,50	1,035	0,338	0,39	0,159	0,407	0,64
0,75	1,185	0,495	0,38	0,233	0,613	0,67
1,25	1,508	0,830	0,38	0,391	1,028	0,72
1,75	1,820	1,154	0,37	0,544	1,470	0,71
2,25	2,170	1,516	0,37	0,715	1,932	0,65

Glycérol :

$K = 10^{-14}$

$pK = 14{,}00$

x	$P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,154	0,072	1,04
0,50	0,308	0,145	1,01
0,75	0,465	0,219	1,05
1,00	0,611	0,288	1,11
1,25	0,775	0,366	1,09
1,50	0,938	0,442	0,98
1,75	1,114	0,525	0,94
2,00	1,290	0,608	0,92

Butène-2 diol-1,4 :

$K = 0{,}70.10^{-14}$

$pK = 14{,}15$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO)/C	K'
0,25	0,165	0,200	0,67
0,50	0,315	0,407	0,68
0,75	0,485	0,607	0,72
1,00	0,650	0,813	0,74
1,50	0,975	1,251	0,70
2,00	1,330	1,710	0,65

Butyne-2 diol-1,4 :

$K_1 = 1{,}15.10^{-13}$ $pK_1 = 12{,}94$

$K_2 = 0{,}15.10^{-14}$ $pK_2 = 14{,}82$

x	$\Delta P_{corr.}$	$(HO^-)_{exp}$	$(HO)^-_{calc}$	Erreur
0,00	0,00	0	0	
0,25	0,046	0,021	0,021	0
0,50	0,107	0,051	0,051	0
0,75	0,188	0,090	0,089	+ 1
1,00	0,283	0,134	0,139	— 4
1,50	0,504	0,268	0,263	+ 3
1,75	0,714	0,340	0,336	+ 2
2,00	0,884	0,421	0,413	+ 2
2,50	1,204	0,573	0,575	— 0,5
3,00	1,574	0,749	0,724	+ 2

Diéthylèneglycol :

$K = 0{,}85.10^{-14}$

$pK = 14{,}07$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0	0	0	
0,25	0,155	0,074	0,862
0,50	0,310	0,148	0,835
1,00	0,635	0,303	0,840
1,50	0,951	0,453	0,856
2,00	1,291	0,615	0,840
2,50	1,630	0,776	0,858

Erythritol :

$K = 1{,}92.10^{-14}$

$pK = 13{,}72$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,126	0,059	1,82
0,50	0,261	0,123	1,83
0,75	0,390	0,184	1,97
1,00	0,531	0,256	1,88
1,25	0,692	0,326	1,96
1,50	0,843	0,397	1,88
2,00	1,162	0,550	1,93
2,50	1,505	0,710	1,96

Penta-érythritol :

$K = 3{,}15.10^{-14}$

$pK = 13{,}50$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,101	0,048	3,03
0,50	0,217	0,103	2,99
0,75	0,332	0,158	3,19
1,00	0,468	0,222	3,21
1,25	0,613	0,291	3,23
1,75	0,919	0,437	3,02
2,00	1,084	0,516	2,98
3,00	1,729	0,823	3,03

Mannitol :

$K_1 = 7{,}5.10^{-14}$ $pK_1 = 13{,}13$

$K_2 = 0{,}2.10^{-41}$ $pK_2 = 14{,}70$

x	$\Delta P_{corr.}$	$(HO^-)_{exp}$	$(HO^-)_{calc}$	Erreur %
0,25	0,056	0,028	0,029	— 4 %
0,50	0,131	0,065	0,065	0
0,75	0,222	0,114	0,109	+ 4
1,00	0,339	0,168	0,163	+ 4
1,25	0,454	0,225	0,223	+ 1
1,75	0,713	0,358	0,356	+ 1
2,00	0,856	0,429	0,436	— 1
2,25	1,018	0,504	0,507	— 1
2,50	1,165	0,577	0,585	— 2

Sorbitol, dulcitol :

$K_1 = 6{,}6.10^{-14}$ $pK_1 = 13{,}18$

$K_2 = 0{,}25.10^{-14}$ $pK_2 = 14{,}60$

x	ΔP_{corr}	$(HO^-)_{exp}$	$(HO^-)_{calc}$	Erreur %
0,25	0,063	0,030	0,031	— 3
0,50	0,149	0,070	0,070	0
0,75	0,245	0,116	0,115	+ 1
1,00	0,367	0,174	0,167	+ 4
1,50	0,629	0,299	0,290	+ 3
2,00	0,911	0,433	0,432	+ 0,5
2,50	1,203	0,572	0,585	— 3

Gluconate de sodium :

$K = 4{,}2.10^{-14}$

$pK = 13{,}38$

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,25	0,085	0,040	4,13
0,50	0,182	0,087	4,18
0,75	0,300	0,143	4,14
1,00	0,425	0,202	4,36
1,50	0,718	0,342	3,95
2,00	1,019	0,485	4,53

Remarque. — L'abaissement moléculaire dans le sulfate de sodium est de $\Delta P/C$ est égal à 17 pour la plupart des composés étudiés. Cependant, quelques-uns d'entre eux présentent, à la concentration utilisée (0,4 M), un abaissement moléculaire pouvant descendre jusqu'à 9, qui indiquerait, pour ces corps, un taux d'association assez fort dans le milieu utilisé Si l'on abaisse la concentration, l'abaissement moléculaire tend vers 17, comme le montre le tableau suivant :

Abaissement moléculaire de l'éthoxyéthanol

C	t°	ΔP	$\Delta P/C$
0,4	3,24	0,42	10,5
0,2	3,37	0,28	13,8
0,1	3,50	0,16	15,8
0,05	3,57	0,08	16

Les corps suivants n'ont pu être étudiés, en raison de leur abaissement moléculaire aberrant, à la concentration de 0,4 M :

	$\frac{\Delta P}{C}$
Butane diol-2,3	10
Butane diol-1,4	9,5
Pyrocatechite	6
Méthyléthylglycérol	9,5
Hydrate de chlorate	12,5

Si l'on applique la méthode sans tenir compte de cet abaissement trop faible, on obtient des valeurs variables pour les constantes d'ionisation, le calcul de (HO^-) étant faussé par la diminution de l'association. Par exemple :

Chloral (0,4 M)

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K'
0,50	0,150	0,075	5,8
0,625	0,203	0,101	5,6
0,75	0,266	0,133	5,0
1,00	0,330	0,165	7,9
1,25	0,542	0,270	4,35
1,50	0,686	0,343	4,00

Cette valeur de $K = 5.10^{-14}$ est bien trop faible. Euler ([30]) a obtenu, par conductimétrie $K = 4.10^{-12}$, ce qui semble plus raisonnable.

D'un autre côté, on ne peut abaisser la concentration de travail, car les différences de température deviendraient trop petites pour être mesurées avec précision.

Influence de la constitution sur l'acidité

Glycol : CH_2OH-CH_2OH. — Bien que possédant deux fonctions -OH primaires susceptibles de s'ioniser le glycol ne montre ici qu'une seule acidité. En corrigeant cette première acidité par le facteur statistique de WEGSCHEIDER ([39]) pour éliminer l'influence de l'augmentation de concentration en groupement hydroxyle, le pK corrigé est de 14,48, avec $\Delta = \log 2$.

Glycérine. — Les deux fonctions -OH primaires sont certainement plus acides que la fonction -OH secondaire. Si l'on applique la même correction en ne tenant compte que de ces deux -OH primaires (log 2), il vient $pK_{corr.} = 14{,}30$: l'acidité est légèrement augmentée par la présence d'un -OH secondaire.

Butène-2 diol-1,4 : CH OH — CH = CH — CH OH. $pK_{corr.} = 14{,}45$. — L'influence acidifiante de la double liaison compense l'éloignement des deux fonctions primaires. Nous n'avons malheureusement pas pu mesurer l'acidité du butanediol-1,4 dont l'abaissement moléculaire était beaucoup trop faible.

Butyne-2 diol-1,4 : CH_2OH — C ≡ C — CH OH. — L'influence de la liaison triple est très forte, de telle sorte que l'on peut mesurer l'ionisation des deux fonctions alcool primaire. Pour la première, le pK corrigé est de 13,24, ce qui représente plus d'une unité de différence avec le corps précédent. Une triple liaison présente donc un effet acidifiant très net que J. CHAUVELIER et GAUDEMART ont déjà constaté dans le cas de la série suivante : propylamine, allylamine, propargylamine ([40]).

Diéthylèneglycol : $HOCH_2$ — O — CH_2 — CH_2OH. — Le pK corrigé est de 14,37. La fonction éther-oxyde exerce un effet acidifiant comparable à celui d'une fonction -OH secondaire, et la faible augmentation d'acidité par rapport au glycol serait due à l'effet supplémentaire de la fonction -OH primaire en position δ.

Erythritol : CH_2OH — CHOH — CHOH — CH_2OH. — Le pK corrigé est de 14,02. L'accumulation des fonctions -OH secondaires produit une augmentation très nette de l'acidité.

Pentaérythritol : $C(CH_2OH)_4$ — La correction doit tenir compte des quatre fonctions primaires et le pK corrigé par $\Delta = \log 4$ est de 14,06. L'acidité est du même ordre que celle de l'érythritol.

Inositol. — Ce corps qui ne possède pas de fonction -OH primaire, est cependant nettement acide, alors que les pyrocatéchites *cis* et *trans* n'ont montré aucun acidité (voir plus loin). Bien que les fonctions -OH secondaires soient beaucoup moins acides que les primaires, l'accumulation d'un certain nombre de ces fonctions augmente suffisamment l'acidité pour que l'on puisse les mesurer. La deuxième acidité est, du reste, à la limite de la méthode cryoscopique.

Mannitol, dulcitol, sorbitol : CH_2OH — $(CHOH)_4$ — CH_2OH. — Les résultats obtenus avec ces trois composés montrent que la stéréo-isomérie n'a qu'une influence négligeable sur l'ionisation. Le pK corrigé pour le mannitol est de 13,43 et les quatre fonctions secondaires produisent un effet comparable à celui d'une triple liaison.

Gluconate de sodium : CH_2OH — $(CHOH)_4$ — CO_2 Na. — Le pK de la fonction alcool primaire est de 13,38. Par rapport au mannitol, ce composé est à peine plus acide, le groupement [$-CO_2^-$] ne produisant qu'un effet acidifiant négligeable. Ce cas peut être comparé à celui des acides aminés, où le groupement $-CO_2^-$ en position ε n'augmente l'acidité de l'ion ammonium que de $\Delta pK = -0{,}18$ [EDSALL, BLANCHARD ([41])].

Sucres. — D'une manière générale, les sucres sont beaucoup plus acides que les polyols précédents. Leur première ionisation, de l'ordre de 10^{-12}, est à la limite supérieure de la méthode cryoscopique. Cette propriété est utilisée pour la formation de sucrates de calcium. Certains polyholosides sont du reste encore plus acides, et ne peuvent plus être étudiés par la méthode cryoscopique (mélézitose, lactose, cellobiose, raffinose, etc.).

Glucose :

$K_1 = 1{,}10.10^{-12}$ $pK_1 = 11{,}96$

$K_2 = 0{,}90.10^{-14}$ $pK_2 = 14{,}05$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	C	$(\overline{OH})_{exp}$	$(\overline{OH})_{calc}$	Erreur
0	0,700	0	0,40			
0,50	0,705	0,018	0,39	0,009	0,009	0
0,75	0,720	p,040	0,38	0,019	0,021	— 10
1,00	0,770	0,096	—	0,048	0,047	+ 2
1,25	0,870	0,204	0,38	0,101	0,097	+ 4
1,75	1,115	0,459	0,37	0,227	0,228	— 0
2,50	1,540	0,900	0,36	0,445	0,444	— 0,2
3,25	1,990	1,350	0,36	0,668	0,661	+ 1

Pour la première constante (comme pour toutes les constantes de l'ordre de 10^{-12}), les mesures sont moins précises, car les différences mesurées Δ P sont très faibles, et ne commencent à être sensibles que pour $0,75 < x < 1$.

Xylose :

$K_1 = 1,3.10^{-12}$ $pK = 11,87$
$K_2 = 0,5.10^{-14}$ $pK_2 = 14,30$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)
0	0,69	0	0
0,75	0,71	0,030	0,0143
1,00	0,76	0,096	0,0457
1,50	1,01	0,358	0,170
1,75	1,15	0,500	0,238
2,00	1,28	0,640	0,320
2,50	1,60	0,970	0,461

Sorbose :

$K_1 = 90.10^{-14}$ $pK_1 = 12,05$
$K_2 = 0,6.10^{-14}$ $pK_2 = 14,22$

0	0,86	0	0
0,50	0,86	0,011	0,0053
1,00	0,93	0,099	0,0483
1,225	1,02	0,195	0,0954
1,50	1,14	2,324	0,158
2,00	1,42	0,620	0,302
2,50	1,66	0,875	0,427
3,00	2,01	1,232	0,602
3,50	2,30	1,355	0,750

Fructose :

$K_1 = 1,40.10^{-12}$ $pK_1 = 11,86$
$K_2 = 1,15.10^{-14}$ $pK_2 = 13,94$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$(HO)^-$	K'
0	0,73	0	0	—
0,75	0,74	0,028	0,0136	184
0,87	0,76	0,050	0,0244	172
1,00	0,79	0,085	0,0414	200
1,12	0,84	0,138	0,0623	388
1,25	0,88	0,180	0,0878	—
1,50	0,99	0,297	0,145	—
1,75	1,13	0,440	0,214	—
2,00	1,27	0,590	0,288	—
2,50	1,56	0,888	0,434	—

Arabinose :

$K_1 = 1.10^{-12}$ $pK_1 = 12,00$
$K_2 = 1,9.10^{-15}$ $pK_2 = 14,72$

0	0,735	0	0	—
0,500	0,740	0,018	0,0087	107
0,875	0,785	0,068	0,0332	111
1,00	0,825	0,115	0,0562	108
1,25	0,930	0,225	0,110	198
1,50	1,085	0,389	0,190	400
2,00	1,195	0,510	0,249	—
2'50	1,645	0,755	0,377	—

Pour ces deux derniers corps, nous avons calculé la constante globale K' comme s'il n'existait qu'une seule acidité. Dans le cas où $K_1/K_2 \geqslant 10^3$ (arabinose), K' est à peu près identique à K_1 au début du titrage, mais augmente rapidement ensuite. Lorsque $K_1/K_2 \# 10^2$ (fructose), K' diffère notablement de K_1, même pour $x < 1$, et le calcul des deux constantes est un peu plus difficile.

Rhamnose :

$K_1 = 8.10^{13}$ $pK_1 = 12,10$
$K_2 = 1.10^{15}$ $pK_2 = 15,00$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)
0	0,665	0	0
0,50	0,675	0,021	0,010
0,75	0,705	0,056	0,026
1,00	0,775	0,132	0,063
1,25	0,900	0,262	0,125
1,50	1,035	0,404	0,192
2,00	1,335	0,735	0,350
2,50	1,685	1,077	0,513
3,00	2,040	1,244	0,583

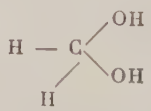
La deuxième constante est trop faible pour être mesurée avec une grande précision.

Mannose :

$K_1 = 1,5.10^{-12}$ $pK_1 = 11,82$
$K_2 = 0,7.10^{-14}$ $pK_2 = 14,15$

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	$(HO)^-$
0	0,86	0	—
0,50	0,86	0,010	0,00470
0,75	0,87	0,029	0,0138
0,87	0,88	0,041	0,0195
1,00	0,92	0,090	0,0425
1,25	1,03	0,199	0,095
1,50	1,15	0,334	0,150
2,00	1,42	0,004	0,288
3,00	2,00	1,270	0,605

Remarque. — La forte acidité que présentent ces sucres est due à la présence de deux atomes d'oxygène sur le carbone pseudoaldéhydique (de la forme cyclique), ce qui les rapproche de l'hydrate de formaldéhyde :



dont la constante de dissociation, mesurée par Wadano ([42]), est $1,7.10^{-13}$ à 20°.

Les deuxièmes constantes sont plus fortes, si les sucres présentent une fonction alcool primaire (glucose), moins fortes si cette fonction n'existe pas (rhamnose). Pour les pentoses, la deuxième constante est moins forte que pour les hexoses, par suite d'un plus petit nombre d'hydroxyles secondaires. Mais l'interprétation de cette deuxième constante est très difficile, car nous ne savons pas actuellement si le cycle s'ouvre lors de la deuxième ionisation, et dans quelles conditions la formule peut redevenir linéaire.

Cryoscopie des acides faibles dans l'eutectique nitrate de potassium-eau. — L'utilisation du sulfate de sodium ne nous a pas permis d'étudier un certain nombre de composés que nous avions envisagés parce que leur solubilité n'atteint pas 0,4 M dans ce milieu salin. En particulier, les propanal, butanal, isobutanal, alcool benzylique, pyrocatechol, acétoxime, acétaldoxime sont insolubles, ou relargués lors de l'addition de sulfate de sodium. D'autres composés, comme nous l'avons déjà vu, présentent dans ce milieu un abaissement moléculaire trop faible (butanediols, diéthanolamine, triéthanolamine, propylèneglycol).

Comme certains de ces corps, l'acétoxime par exemple, sont solubles dans l'eutectique nitrate de potassium-eau, nous avons essayé d'utiliser ce mélange comme le précédent, en effectuant le titrage avec de la potasse. Comme la méthode et les formules sont identiques, nous allons nous borner à résumer les calculs : concentration (KOH) = 10 N :

$$(HO^-) = \frac{10\ n}{50 + 0{,}84\ n}$$

$$\Delta P \text{ corr} = \Delta P \text{ mesuré} - \frac{0{,}680\ .\ 50}{50 + 0{,}84\ n}$$

Etalonnage :

$$\frac{\Delta P_{corr.}}{(HO^-)} = 2{,}05$$

Constante :

$$K = \frac{\left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right) K_W}{(HO^-)\left[1 - \left(x - \frac{(HO^-)}{C}\right]\right)}$$

Résultats expérimentaux.

Acétaldoxime : HON=CH—CH_3 :

$K = 2{,}1.10^{-13}$
pK = 12,62

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_W
0	0	0	—
0,25	0,025	0,0122	23
0,50	0,060	0,0282	26
0,75	0,126	0,0615	23,2
1,00	0,222	0,107	24

Lors du titrage de ce composé, au-delà de 2 cm³ de potasse, les abaissements sont très difficiles à mesurer et la température se fixe mal : il est probable que le produit commence à se décomposer dès que l'alcalinité augmente.

Acétoxime : HO-N=C=$(CH_3)_2$:

$K = 1{,}5.10^{-13}$
pK = 12,83

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_W
0	0	0	—
0,250	0,030	0,0147	18,4
0,375	0,061	0,0300	14,5
0,500	0,095	0,0464	13,2
0,750	0,164	0,0800	14,6
1,00	0,280	0,136	13,2

Propylèneglycol-1,2 : CH_2OH — CHOH — CH_3

$K = 0{,}50.10^{-14}$
pK = 14,30

0,250	0,166	0,081	0,54
0,375	0,261	0,126	0,42
0,500	0,330	0,161	0,56
0,750	0,501	0,244	0,52
1,00	0,686	0,336	0,42

Triéthanolamine :

$$N \begin{cases} CH_2 - CH_2OH \\ CH_2 - CH_2OH \\ CH_2 - CH_2OH \end{cases}$$

Ce corps présentait dans le sulfate de sodium un abaissement moléculaire beaucoup trop faible = 13,5. L'abaissement est ici normal et égal à 17.

$K = 0{,}7.10^{-14}$
pK = 14,15

x	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_W
0,250	0,155	0,0755	0,81
0,375	0,237	0,115	0,77
0,500	0,320	0,156	0,68
0,750	0,495	0,241	0,57
1,00	0,650	0,316	0,60

Diéthanolamine :

$$H - N \begin{cases} CH_2 - CH_2OH \\ CH_2 - CH_2OH \end{cases}$$

$K = 0{,}2.10^{-14}$
pK = 14,70

0,250	0,186	0,091	0,191
0,500	0,362	0,177	0,238
0,750	0,545	0,266	0,202
1,00	0,730	0,355	0,196

Dans ce milieu, la *monoéthanolamine* et les *pyrocatéchols* cis et trans n'ont montré aucune acidité mesurable, bien qu'ils soient solubles et que l'abaissement moléculaire soit correct. Ces corps présentent donc une acidité *inférieure à* 10^{-15}, ce qui montre notamment que deux groupements *hydroxyle* secondaires en β ne suffisent pas pour rendre l'acidité mesurable par cryoscopie.

Pour le butanal, l'isobutanal et le propanal, l'abaissement mesuré diminue au cours du titrage, au lieu d'augmenter. En présence de potasse, ces composés se polymérisent rapidement par aldolisation et l'on ne peut pas étudier leurs constantes d'ionisation.

Critique des mesures cryoscopiques. — La meilleure précision a été obtenue au point de transition du sulfate de sodium, parce que la technique opératoire y est plus facile et que, d'autre part, le milieu présente une force ionique plus élevée. Dans tous les calculs, nous avons pu remplacer les activités par les concentrations, car cette force ionique ne varie pratiquement pas au cours du titrage : mais la concentration du sulfate de sodium (3,5 M) est plus forte que celle du nitrate de potassium (1 M), et dans ce premier cas, l'ion (SO_4^{--}) intervient avec le facteur 4 dans la valeur de la force ionique.

Les différentes valeurs calculées pour les constantes K en chaque point du titrage sont très proches dans le cas du sulfate, un peu moins pour le nitrate de potassium.

Les constantes d'ionisation ainsi déterminées sont des constantes apparentes, correspondant à la force ionique et à la température de la mesure, alors que les constantes thermodynamiques vraies correspondraient à une force ionique nulle (toute extrapolation est évidemment impossible lorsque l'on utilise la méthode cryoscopique dans les mélanges salins).

Les constantes apparentes sont cependant strictement comparables entre elles, dans le même milieu. De plus, un certain nombre de raisons nous permettent de penser qu'elles sont du même ordre de grandeur que les constantes vraies.

1. Les constantes mesurées pour les bases faibles dans l'eutectique *nitrate de potassium-eau* sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans le nitrobenzène (2e partie).

2. Nous avons étudié quelques composés dans les deux milieux salins utilisés, pour comparer les deux valeurs obtenues.

Glycol (nitrate de potassium-eau).

x	ΔP	$\Delta P_{corr.}$	(HO^-)	K/K_W
0	0,710	0	0	
0,25	0,860	0,155	0,075	0,83
0,50	1,010	0,310	0,151	0,75
0,75	1,170	0,477	0,232	0,70
1,00	1,320	0,636	0,310	0,69

soit une moyenne de $0,75.10^{-14}$ au lieu de $0,66.10^{-14}$ dans le sulfate de sodium. Ces deux valeurs sont très proches l'une de l'autre.

3. Les valeurs obtenues pour les sucres sont voisines de celles que Michaelis ([32]) a déterminées par électrométrie, tout au moins quand ces dernières représentent la première acidité, et non l'acidité globale.

4. Nous avons effectué des mesures potentiométriques sur quelques-uns des composés étudiés à l'aide d'une électrode à hydrogène, en présence de quantités différentes de sulfate de sodium, et nous avons constaté que le potentiel baissait jusqu'à un minimum atteint pour une concentration de 0,8 M en sulfate, et remontait ensuite. Lorsque la concentration est de 3,5 M (saturation), le potentiel ne diffère que de 13 à 15 millivolts, de celui obtenu en l'absence de sulfate de sodium. La différence entre le pK vrai et le pK apparent est donc de 0,25 au maximum, mais cet écart est constant pour tous les composés étudiés.

La cryoscopie dans les mélanges salins, lorsqu'elle est applicable, fournit donc une méthode très commode pour la détermination de constantes d'ionisation comprises entre 10^{-12} et 10^{-15}.

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DE QUELQUES BASES FAIBLES

Les méthodes cryoscopiques précédentes permettent de mesurer avec précision des acidités ou des basicités du même ordre de grandeur que celles de l'eau. Pour des acides ou des bases plus faibles, dont les constantes d'ionisation sont inférieures à 10^{-15}, il faut employer des solvants moins acides ou moins basiques.

L'étude des bases faibles a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans de tels solvants (acide acétique, acide formique, acide sulfurique) par électrométrie ou spectroscopie, et nous avons voulu travailler plus spécialement dans un solvant pra-

tiquement inerte, pour essayer de tracer les courbes de titrage de composés trop peu basiques pour avoir été étudiés dans l'acide acétique. (Dans ce solvant, la limite est reculée par rapport à l'eau puisque l'on peut y titrer des bases dont le pK atteint — 1, mais il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation de sels d'oxonium.) Dans ce but, nous avons également effectué des titrages en solution dans l'acide dichloracétique, qui est beaucoup plus fort que l'acide acétique.

A. Solvant : nitrobenzène.

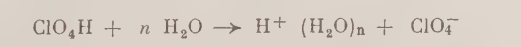
La Mer et Down ([44]) avaient déjà montré que de véritables courbes de titrage étaient obtenues dans le benzène qui ne possède pas d'ionisation propre et où le proton $[H^+]$ ne peut être solvaté : mais la très faible constante diélectrique du benzène (D = 2,28) et les difficultés techniques (non réversibilité des neutralisations) ne leur avaient pas permis d'effectuer des mesures de constantes d'ionisation.

Nous avons choisi le nitrobenzène, à cause de sa basicité extrêmement faible ($k = 10^{-25}$) et de sa constante diélectrique élevée pour un tel solvant (D × 36,1) [Schaal, Rumpf ([43])]. Sa densité et sa viscosité sont voisines de celles de l'eau ($d_{25°} \times 1{,}198$ et $\eta_{25°} \times 0{,}1811$). Ce solvant dissout de nombreux sels, dont Walden P. et Birr ([45]) ont étudié la conductibilité.

La purification du nitrobenzène est effectuée à partir du produit commercial, par la méthode suivante, qui a donné de bons résultats.

Après une première distillation sous pression réduite, on laisse séjourner le liquide jaune clair sur de l'anhydride phosphorique pendant 24 heures, afin d'éliminer toute trace d'eau. On distille une deuxième fois dans un appareil entièrement rodé, à l'abri de l'air (E_{10} = 85°4).

Agent de titrage. — L'eau étant un corps relativement basique limite la force des acides forts, par suite de la réaction :



$$ClO_4H + n\ H_2O \rightarrow H^+\ (H_2O)_n + ClO_4^-$$

Tous les acides forts (ClO_4H, ErH, SO_4H_2, etc.) libèrent en solution aqueuse le proton solvaté, et ne se distinguent par aucune différence d'acidité. Dans des solvants non aqueux, comme l'acide acétique, on peut déjà classer ces acides minéraux, selon leurs forces relatives. Dans le nitrobenzène, qui est plus faiblement basique que l'acide acétique, les différences d'acidité sont encore plus nettes, et l'on peut pour des solutions de même concentration, caractériser chacun d'entre eux par son potentiel d'acidité : l'acide perchlorique donne ainsi un potentiel plus élevé de 200 mV que l'acide chlorhydrique. Aussi, avons-nous effectué tous les titrages à l'aide d'une solution d'acide perchlorique anhydre dans le nitrobenzène.

En raison des graves dangers que présentent la préparation de l'acide perchlorique pur et sa dilution sous cet état par un solvant organique, nous avons opéré par une méthode indirecte :

On dissout du perchlorate d'argent anhydre dans du nitrobenzène, et l'on fait barboter un courant de gaz chlorhydrique soigneusement desséché. Le chlorure d'argent insoluble précipite. On filtre sur verre fritté et l'on soumet la solution à un vide poussé, en envoyant de l'air desséché avec soin, par un capillaire de façon à éliminer les dernières traces de gaz chlorhydrique dissous (les solutions d'acide chlorhydrique dans le nitrobenzène sont très instables et baissent de titre très rapidement). On arrive ainsi à préparer une solution 0,75 N d'acide perchlorique, qui se conserve pendant une semaine, et brunit ensuite un peu.

Electrodes indicatrices d'ions hydrogène. — On ne peut utiliser dans le nitrobenzène ni l'électrode d'hydrogène, ni l'électrode en verre. Par contre, Wolf ([46]) a montré que l'électrode à quinhydrone fonctionne correctement et indique les potentiels d'acidité comme dans l'eau.

Mais dans le nitrobenzène, contrairement à ce qui se passe dans l'eau, l'état de surface du platine influe sur l'établissement du potentiel d'électrode, ce qui oblige à prendre des précautions pour obtenir des valeurs reproductibles. Le procédé suivant nous a donné les meilleurs résultats.

On flambe les électrodes et on les lave soigneusement. On les platine ensuite légèrement, dans du chlorure de platine, sous 2 à 3 mA, pendant une minute. On les sèche à l'air, puis on les laisse séjourner dans du nitrobenzène. Après usage, elles doivent être rincées, et conservées dans du solvant pur. La forme des électrodes a également une influence sur l'établissement du potentiel : les plaques de platine de 2 × 1 × 0,01 cm ont donné satisfaction, alors que les fils utilisables en solution aqueuse ne donnent pas de potentiels fixes. Tous les autres traitements ont conduit à des échecs (action du mélange sulfochromique, polissage mécanique, etc.).

La solution est saturée par de la quinhydrone, puis agitée mécaniquement ; les potentiels se stabilisent alors assez rapidement et la mesure peut être

effectuée environ 15 minutes après. Pour être sûr de la valeur donnée, nous avons toujours effectué les titrages en présence de deux électrodes de platine trempant dans la même solution, et n'avons tenu compte des valeurs observées que si elles étaient stables au moins 15 minutes, et si la différence entre les potentiels donnés par les deux électrodes était inférieure à 5 mV (précision-limite que l'on peut attendre de l'électrode à quinhydrone dans ce solvant). Cette différence est d'autant plus forte que l'acidité est plus forte, comme si la quinhydrone entrait en réaction elle-même.

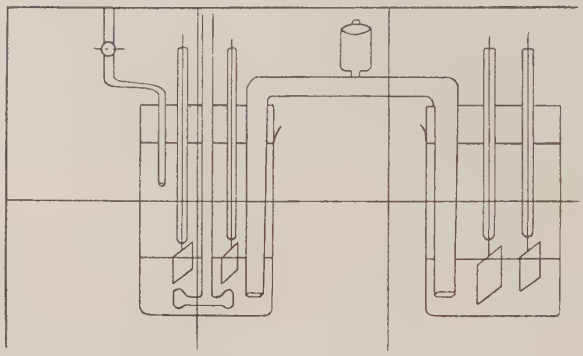
Electrode de référence. — Le nitrobenzène n'étant pas miscible à l'eau, ne permet pas de réaliser un pont conducteur pour relier le vase de titrage à une électrode au calomel. Nous avons utilisé une deuxième électrode à quinhydrone, plongée dans un mélange-tampon (acide acétique anhydre + acétate de pipéridine), donc *présentant un potentiel* fixe. Les deux cellules étaient reliées par un siphon rempli d'une solution de perchlorate de pipéridine dans du nitrobenzène, afin de rendre celui-ci conducteur (le perchlorate de lithium n'est pas assez soluble à froid dans ce solvant).

La solution-tampon est préparée par mélange d'acide acétique anhydre et de pipéridine, en solution dans le nitrobenzène. Elle ne montre aucun signe d'altération après plusieurs mois de conservation. Comme elle constitue la base de toutes les mesures de potentiel d'acidité, il importe que sa préparation soit toujours effectuée de manière que la proportion $\frac{\text{acide acétique}}{\text{pipéridine}}$ soit rigoureusement la même.

Tous les titrages ont été effectués avec une même solution-tampon de réserve, que l'on diluait au moment de l'emploi.

La préparation du perchlorate de pipéridine anhydre est dangereuse, car il déflagre brutalement à 150°, mais on peut le fondre vers 100° et le recristalliser dans le nitrobenzène.

Appareillage. — Les différences de potentiel ont été mesurées sur un potentio-pHmètre électronique Radiometer. Les titrages ont été effectués dans un vase permettant de travailler à l'abri de l'air (voir figure). Les deux extrémités du siphon étaient fermées par deux plaques de verre frittés n° 4, de diamètre 0,5 cm, afin de réduire la diffusion et d'obtenir des potentiels de jonction aussi reproductibles que possible.



Résultats. — Tous les titrages ont été effectués en solution 0,05 N, par de l'acide perchlorique 0,75 N, en présence de perchlorate de pipéridine 0,1 N pour augmenter la conductibilité.

Les résultats ont été exprimés en potentiel d'acidité, et le potentiel normal apparent a été calculé par la formule :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{x}{1 - x} \quad (x = \text{équivalent d'acide})$$

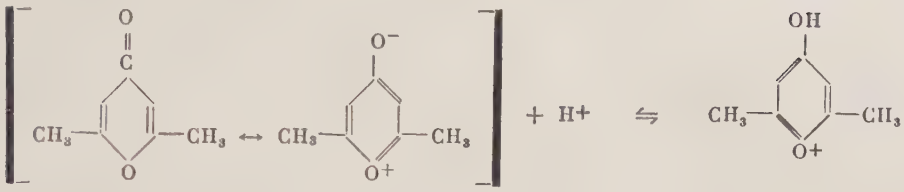
qui s'applique pour $0{,}1 < x < 0{,}9$.

Diméthylpyrone : $E_0 = 512$ mV.

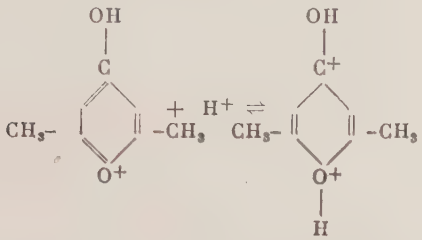
x	E_{mv}	E_0
0	342	—
0,19	476	511
0,37	505	518
0,58	521	513
0,78	541	506
1,00	638	—
1,17	695	
1,37	740	
1,57	771	
1,77	792	
1,97	816	
2,16	820	

Le point d'équivalence est nettement marqué, mais pour $x > 1$, le potentiel ne monte pas aussi vite que pour les autres composés étudiés, comme s'il existait une deuxième basicité, mais il n'y a cependant aucun accident de la courbe de titrage, et nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine cette basicité.

En effet, l'ion donné par la diméthylpyrone, suivant la réaction :



pourrait subir une deuxième ionisation :



dont le potentiel normal serait de 780 mV.

Acétamide : E_0 = 561 mV.

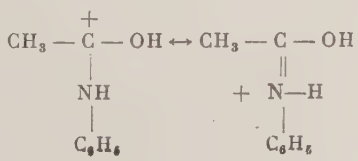
ion : $CH_3 - \overset{OH}{\overset{+}{C}} - NH_2 \leftrightarrow CH_3 - \overset{OH}{C} = \overset{+}{N}H_2$

x	E_{mv}	E_0
0	200	—
0,20	535	560
0,40	548	562
0,60	577	563
0,80	595	560
1,00	680	—
1,20	735	—
1,40	820	

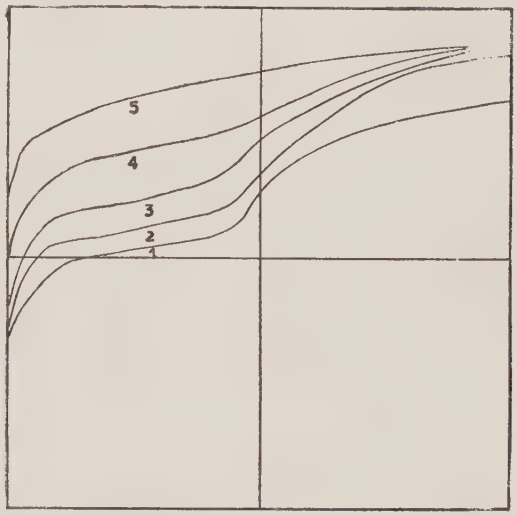
Acétanilide : E_0 = 619 mV.

x	E_{mv}	E_0
0	210	—
0,20	585	620
0,40	601	615
0,60	632	618
0,80	658	623
1,00	745	—
1,20	775	—
1,40	815	—

L'ion peut être représenté par les schémas de valence :



L'acétanilide est la base la plus faible pour laquelle on observe un point d'équivalence net, tous les composés moins basiques ne font qu'abaisser le potentiel de la solution d'acide perchlorique, utilisée pour le titrage.



1. — Diméthylpyrone.
2. — Acétamide.
3. — Acétanilide.
4. — Oxyde d'isopropyle.
5. — Acide perchlorique.

Oxyde d'isopropyle. — L'ion peut être représenté par le schéma :

$$C_3H_7 - \overset{H}{\underset{+}{O}} - C_3H_7$$

$N_{cc\,ClO_4H}$	x	E	$E_{acide\ pur}$
0	0	435	—
0,50	0,23	680	—
1,00	0,45	720	0,820
1,50	0,68	745	0,850
2,00	0,91	775	0,875
2,50	1,14	800	0,890
3,00	1,35	850	0,900
4,00	1,80	875	0,910

Dans ce tableau, la troisième et la quatrième colonnes représentent les potentiels obtenus en présence d'oxyde d'isopropyle, et en l'absence de ce composé. Pour x = 0,5 (demi-neutralisation), les

potentiels diffèrent de 100 mV et cet éther se conduit comme une base très faible de potentiel normal 720 mV.

Oxyde d'éthyle et oxyde de n-*butyle.* — Dans les mêmes conditions, les potentiels normaux sont encore plus élevés 760 et 780 mV, mais les mesures sont difficiles à effectuer car l'électrode à quinhydrone fonctionne moins bien.

Méthanol, éthanol, carbazole, cyclohexanone. — Ces composés n'ont pas abaissé le potentiel d'une solution d'acide perchlorique : ils ne seraient pas assez basiques pour être étudiés par cette méthode.

Diphénylamine, triphénylamine, o-*bromaniline, tritolylamine.* — Ces amines forment avec le solvant nitré des composés d'association très colorés, et ne donnent pas de courbes de titrage ; nous avons dû renoncer à les étudier.

Urée. — Ce corps n'est pas assez soluble à froid dans le nitrobenzène, même pour donner une solution 0,05 N.

Echelle relative de basicité. — Comme il n'est pas possible de mesurer les constantes d'ionisation vraies dans le nitrobenzène, où l'électrode d'hydrogène ne fonctionnant pas, on ne peut mesurer l'activité de l'ion H^+, nous avons établi une *échelle relative de basicité.*

Le potentiel d'acidité est défini par la relation :

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

avec ε = potentiel normal vrai pour une base, capable de donner un sel BH^+ suivant l'équation :

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (1)$$

soit encore en faisant apparaître les concentrations :

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{(BH^+)}{(B)} \times \frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

Dans le nitrobenzène, nous ne pouvons pas atteindre les activités, mais si nous opérons à même force ionique, et si $(BH^+) = (B)$, il vient :

$$E = E_0 = \varepsilon + \frac{RT}{F} \log \frac{f_{BH^+}}{f_B}$$

où E_0 représente le potentiel normal apparent, que nous avons mesuré pour différentes bases. Si l'on compare deux bases A et B dans les mêmes conditions, les potentiels normaux sont reliés par la relation :

$$E_{0_B} - E_{0_A} = \varepsilon_B - \varepsilon_A + \frac{RT}{F} \log \frac{f_{BH^+} \cdot f_A}{f_B \cdot f_{AH^+}}$$

Il est très probable que, pour des composés de même type, le rapport des coefficients d'activité est peu différent de 1, et que : $E_{0_B} - E_{0_A}$ représente la différence des potentiels normaux vrais, qui sont proportionnels aux pK de ces bases.

Leur basicité relative (différence de pK) est liée aux potentiels normaux apparents par la formule :

$$pK_B - pK_A = \frac{E_{0A} - E_{0B}}{58} \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

si les potentiels sont exprimés en millivolts.

En donnant à pK_B une valeur arbitraire, on peut dresser une échelle de basicité relative des autres bases. En fait, nous avons choisi la diméthylpyrone, comme corps de référence, et nous avons gardé dans le nitrobenzène la valeur obtenue dans l'eau (chap. I), soit :

$$pK = + 0{,}40$$

De cette façon, les valeurs données ci-dessous représentent des valeurs extrapolées de l'échelle des pH en solution aqueuse :

	E_0	pK
Acétamide	561	— 0,45
Acétanilide	619	— 1,45
Oxyde d'isopropyle	720	— 3,20
Oxyde d'éthyle	760	— 3,80
Oxyde de butyle	780	— 4,00
Diméthylpyrone (2°)	780	— 4,00

Les éthers-oxydes montrent une basicité beaucoup plus faible que ne l'indiquent les résultats obtenus par Gordy et Stanford [20] : (oxyde d'isopropyle = — 1,7 ; oxyde d'éthyle = — 0,272). Si ces dernières valeurs étaient exactes, l'éther serait mesurable dans l'eau par cryoscopie, ce qui n'est pas. Les basicités relatives des autres composés sont les mêmes dans le nitrobenzène que dans l'acide acétique [6] comme le montre le tableau suivant :

			ΔpK (diméthylpyrone)	
	$C_6H_5NO_2$	CH_3CO_2H	$C_6H_5NO_2$	CH_3CO_2H
Acétamide	— 0,45	— 1,64	— 0,85	— 0,88
Acétanilide	— 1,45	— 2,59	— 1,85	— 1,83
Diméthylpyrone	— 0,40	— 0,76		

Influence de l'eau sur les titrages. — L'eau est peu soluble dans le nitrobenzène, mais suffisamment pour donner une solution 0,05 N (0,9 g H_2O pour 1.000 g $C_6H_5NO_2$), et agit très nettement sur le potentiel d'une solution d'acide perchlorique ; mais, cette action est beaucoup moins marquée qu'on pouvait le prévoir, d'après les propriétés basiques de ce sol-

vant. En effet, la courbe de titrage est très voisine de celle de l'éther isopropylique, et le potentiel normal est de 735 mV. La valeur du pK = — 3,40 est très proche de celle (— 3,43) déterminée dans l'acide formique ([11]) comme solvant.

Cette valeur est de beaucoup inférieure à celle que Bronstedt et Wynne-Jones ([4]) ont calculée (pK = — 1,8), en supposant que l'activité de l'eau dans une solution aqueuse diluée est égale à la concentration totale (55 M), et que l'ion H^+ est entièrement solvaté sous forme d'ions H_3O^+. Ce calcul néglige toute association moléculaire, le fait que f_{H_2O} est probablement différent de l'unité pour une concentration aussi forte, et que le proton existe vraisemblablement sous des formes de solvatation telles que $[H(H_2O)n]^+$.

Par contre, la valeur expérimentale de Lemaire et Lucas ([11]) est plus proche (pK = — 2,3) de cette valeur calculée, alors que leurs résultats (acétamide, acétanilide, urée) concordent avec les nôtres.

Par analogie, le fait que le méthanol et l'éthanol n'ont montré aucune basicité mesurable dans le nitrobenzène, indique également que les propriétés d'un corps peuvent être très différentes s'il est utilisé comme solvant, ou comme base très dilué dans un autre solvant.

Conclusion. — Le nitrobenzène permet le titrage de bases plus faibles que l'acide acétique : l'acétanilide donne encore un point d'équivalence nettement marqué, mais les difficultés techniques limitent l'emploi de ce solvant pour les mesures de constantes d'ionisation : en particulier, le fait que l'électrode indicatrice d'ions hydrogène fonctionne mal à partir de 750 mV vers les hautes acidités limite à — 3,5 environ les pK que l'on peut évaluer dans ce solvant.

La précision est moins grande que pour la cryoscopie, car les potentiels ne sont définis qu'à quelques millivolts. Dans les meilleurs cas, l'erreur est de ± 0,1 unité pK et augmente vers les hautes acidités.

B. Solvant : acide dichloracétique.

L'acide dichloracétique est un acide plus fort que l'acide acétique ($K = 5.10^{-2}$) et, bien que sa constante de bascité soit inconnue, on connaît un perchlorate d'acide dichloracétique ($CHCl_2COOH_2^+$) ([12]). Nous avons étudié les possibilités de la méthode potentiométrique de titrage dans ce solvant.

Partie expérimentale.

a) *Préparation du solvant.* — L'acide dichloracétique est un liquide lourd ($d = 1,57$) que l'on obtient pur à 99,8 % par distillation fractionnée, sous vide ($E_{20} = 105°$). Lorsque ce travail a été abordé, l'acide dichloracétique n'était pas commercial, et nous avons dû le préparer à partir du chloral hydraté par la méthode de Delépine ([48]), que nous avons sensiblement améliorée en opérant en solution beaucoup plus concentrée : de cette manière, à la fin de la réaction, le mélange se sépare en deux couches, que l'on décante ; la partie aqueuse seule est extraite à l'éther, dont les quantités sont ainsi plus réduites.

La forte densité de l'acide n'est pas économique, et nous avons dû en préparer 6 à 7 kilos pour l'étude suivante.

b) *Agent de titrage : acide perchlorique.* — Ici, le problème de la préparation de l'acide perchlorique anhydre est plus facile à résoudre que dans le nitrobenzène. En effet, nous avons pu préparer de l'anhydride dichloracétique $CHCl_2 — CO — O — CO — CHCl_2$. La seule méthode qui nous ait donné satisfaction est l'action du chlorure de thionyle sur l'acide lui-même, suivant la réaction :

$$2\ CHCl_2 — COOH + SOCl_2 \rightleftharpoons (CHCl_2 — CO)_2O + SO_2 + 2\ HCl$$

Néanmoins, il reste toujours un peu d'acide, et la séparation est difficile, car les températures d'ébullition ne diffère que d'une dizaine de degrés environ. Toutes les opérations doivent être effectuées dans un matériel rodé, ces produits, surtout l'anhydride, étant extrêmement corrosifs.

On mélange l'acide perchlorique hydraté pur à 70 % avec de l'acide dichloracétique et l'on ajoute en refroidissant la quantité d'anhydride nécessaire pour détruire l'eau présente. La réaction est fortement exothermique, ce qui permet d'en repérer la fin par une méthode thermométrique dans un vase Dewar. La solution acide se conserve environ une quinzaine de jours et noircit ensuite.

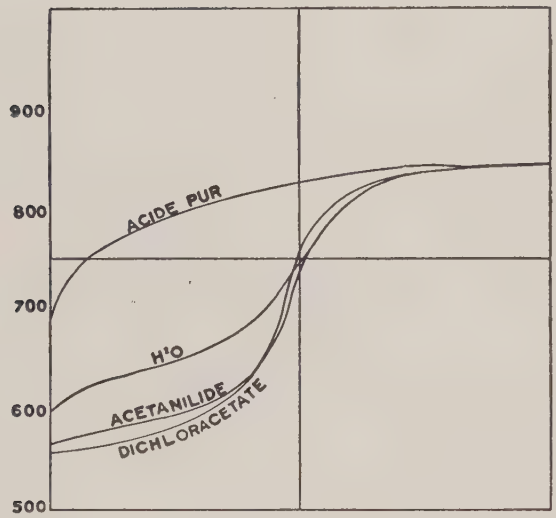
c) *Electrodes.* — L'électrode de référence est constituée par une électrode au calomel reliée au solvant organique par l'intermédiaire d'un siphon contenant du chlorure de lithium, technique rendue possible par la miscibilité de l'acide dichloracétique avec l'eau.

L'électrode indicatrice d'ions hydrogène est constituée par une lame de platine plongeant dans une solution saturée en chloranile et hydrochloranile : les potentiels sont plus stables que dans le nitrobenzène et plus reproductibles, bien que cette reproductibilité ne soit pas parfaite dans les régions de haute acidité. La chaîne ainsi constituée peut se représenter comme suit :

Pt	$C_6Cl_4O_2 + C_6Cl_4(OH)_2$ saturée $CHCl_2COOH$ ClO_4Li (0,5 N)	siphon $CHCl_2COOH$ ClO_4Li (0,5 N)	Electrode au calomel

d) *Titrages.* — Pour titrer potentiométriquement la solution d'acide perchlorique, on peut employer le dichloracétate de sodium, qui est la base la plus forte qui puisse exister dans ce solvant : les potentiels obtenus sont représentés dans le tableau ci-contre. Le point d'équivalence est très marqué et le dosage de la solution acide est très précis.

n_{cc}	E
0	555
0,2	565
0,4	580
0,6	600
0,8	645
0,9	750
1,0	795
1,2	825
1,3	835
1,5	845



L'urée, l'acétanilide, la diphénylamine, la tritolylamine ont donné la même courbe et le même point d'équivalence. Toutes ces substances se conduisent comme des bases fortes dans l'acide dichloracétique ; elles peuvent y être titrées avec précision.

Remarque : Influence de la dilution. — Dans l'eau, une base forte présente une variation de pH avec la dilution égale à l'unité pour une dilution de 10 ; soit 58 mV ; ici, même pour l'ion « dichloracétate », la variation est beaucoup plus faible :

C	1 N	0,1 N	0,03 N	0,01 N
E	534	565	580	595
— log C	0	1	1,53	2

Cette variation est linéaire en fonction du logarithme de la concentration, mais sa valeur n'est que de 30 mV pour une dilution de 10. (Dans l'eau, seules les bases faibles présentent une telle variation de pH avec la dilution).

Titrage de l'eau. — L'eau se conduit comme une base faible, et donne une courbe de titrage dans l'acide dichloracétique (voir figure).

e) *Limitation de l'échelle d'acidité.* — La différence maximum observée entre le potentiel donné par une solution d'acide perchlorique pur et la solution de la base la plus forte dans ce solvant (ion dichloracétate est relativement restreint : 275 mV, ce qui indique un produit d'auto-protolyse assez faible : 10^{-5} environ

L'acide dichloracétique limite les propriétés acido-basiques plus que l'acide acétique ; et l'échelle d'acidité utilisable s'étendrait sur 5 unités environ en étant décalée vers les hautes acidités. Cet effet nivelant en fait un excellent solvant du point de vue analytique, pour les bases relativement faibles (dont le pK est de l'ordre de + 0,5 dans l'eau), car elles s'y conduisent comme l'ion dichloracétate. Par contre, l'écrasement de l'échelle d'acidité ne facilite pas la détermination des constantes d'ionisations plus faibles.

L'acide dichloracétique permet cependant de mettre en évidence d'une manière fort démonstrative la fonction basique de l'eau, de même que celle d'autres composés (éther, phénol), que Prytz ([9]) a étudiés d'une manière analogue, en employant comme agent de titrage une solution sulfurique.

FONCTION D'ACIDITÉ DANS LES MÉLANGES D'EAU ET D'ÉTHYLÈNE DIAMINE

I. GÉNÉRALITÉS

Il est nécessaire d'utiliser un solvant moins acide que l'eau, pour les acides très faibles qui ne peuvent être étudiés en solution aqueuse par la méthode cryoscopique, soit parce que leur solubilité insuffisante dans les mélanges salins ne permet pas des mesures assez précises d'abaissements de température, soit parce que leurs constantes d'ionisation sont inférieures à 10^{-15}.

Comme dans l'étude des bases faibles, on peut envisager d'employer des solvants basiques ou inertes, et de tracer les courbes de titrages des acides faibles à l'aide d'une base très forte. Cependant, la nature de ces composés complique le problème : il n'est pas possible d'employer comme agent de titrage une base forte « type soude et potasse », car ces produits sont solides et très peu solubles dans les solvants non aqueux.

Les méthodes physiques sont plus limitées : l'électrométrie est difficilement utilisable, car il n'existe qu'une seule électrode indicatrice d'ions H^+, qui fonctionne à peu près correctement dans les solvants fortement basiques (et encore sans donner des potentiels reproductibles) : c'est l'électrode d'antimoine, avec laquelle Moss, Eliott ([50]) purent doser des phénols en solution dans l'éthylène diamine. Ni l'électrode en verre, ni les électrodes à quinhydrone et à chloranile ne fonctionnent dans les solvants basiques.

Aucune électrode indicatrice d'ions H^+ n'est actuellement réversible et reproductible dans un tel milieu et, en conséquence, nous n'avons aucune donnée sur les potentiels normaux des acides très faibles. Les quelques travaux effectués dans des solvants basiques ont eu pour but le dosage des acides très faibles ; seuls, Brockmann et Meyer ([51]) utilisèrent très récemment la méthode potentiométrique, pour déterminer le nombre d'acidités de polynitrobenzènes ; mais ce travail ne donne aucun renseignement sur les valeurs des constantes d'ionisation.

Nous avons essayé de résoudre ces difficultés en employant, d'une part la spectrographie qui s'était déjà révélée plus précise que l'électrométrie pour les bases faibles et, d'autre part, le solvant lui-même en tant que base forte, dont nous avons pu faire varier la basicité par simple mélange avec l'eau.

Choix du solvant.

Le solvant organique doit alors réunir un certain nombre de conditions :

a) sa basicité doit être aussi forte que possible ;

b) il doit être miscible à l'eau, en toutes proportions, et ses propriétés physiques doivent en être très proches de façon que les mélanges de ces deux solvants ne présentent pas de propriétés anormales, et soient utilisables spectrographiquement.

Les solvants qu'il est possible de choisir dans ces conditions sont peu nombreux, tout au moins s'il s'agit de produits dont les propriétés ont été étudiées avec précision, et dont les principaux sont : soude, potasse, amines aliphatiques, hydrazine, pyridine, éthylène diamine. Nousa vons choisi l'éthylènediamine, en raison de ses diverses propriétés qui en font un très bon solvant pour l'étude des acides très faibles.

Propriétés de l'éthylène diamine.

L'éthylène diamine $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ ressemble à l'eau, avec laquelle elle donne un hydrate $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$, H_2O contenant 23 % en poids d'eau ; la plupart de ses propriétés physiques en sont voisines (température d'ébullition, température de cristallisation, densité, etc.).

Propriétés physiques de l'éthylène diamine :

	Anhydre	Hydrate
Temp. cristallisation ...	+ 8°5	+ 10°
Temp. ébullition	116°5	118°5
Densité 25°	0,891 g/cm³	0,962 g/cm³
Viscosité 25°	1,725	
Conductivité	9.10^{-8} mho	
Chaleur vaporisation	11 Kcal/mole	

Cette valeur de la chaleur de vaporisation indique une association considérable à l'état liquide et un net caractère polaire.

L'éthylène diamine est un bon solvant pour nombre de substances organiques et minérales ; le perchlorate de potassium y est même un peu plus soluble que dans l'eau, mais, en général, la solubilité des sels minéraux y est un peu moins forte. Elle forme, avec beaucoup de sels, des solvates qui ressemblent aux hydrates et qui sont beaucoup plus stables que les solvates similaires donnés par les monoamines aliphatiques telles que la butylamine. Les mesures de conductibilité effectuées par Putnam et Kobe ([52]) sur des solutions de ces sels montrent qu'ils sont assez fortement dissociés.

La constante diélectrique de l'éthylène diamine est égale à 12, ce qui est relativement fort pour un solvant organique, et plus élevé que celle des amines monoamines. Elle constitue une des bases organiques les plus fortes (à l'exception des hydroxydes d'ammonium quaternaires), car ses pK (au sens de Brönsted) sont :

$$pK_1 = 10,17$$
$$pK_2 = 7,49$$

Abstraction faite de ses propriétés basiques, sa réactivité à froid sur la plupart des fonctions organiques est nulle, sauf pour les cétones et les esters avec lesquels nous avons eu des difficultés. Mais, comme tous les solvants fortement basiques, elle absorbe très rapidement le gaz carbonique de l'atmosphère.

De plus, les mélanges d'eau et d'éthylène diamine présentent, dans l'ensemble, les mêmes caractéristiques ; les moins concentrés en éthylène diamine possèdent encore un pouvoir solvant appréciable et, sauf pour quelques crypto-phénols très encombrés, nous n'avons presque jamais été gênés par l'insolubilité des produits étudiés.

En résumé, l'éthylène diamine présente, sur les autres solvants basiques, les avantages suivants :

1. soude, potasse : fort pouvoir solvant, viscosité beaucoup plus faible ;

2. monoamines aliphatiques : température d'ébullition plus élevée, voisine de celle de l'eau, constante diélectrique plus forte ;

3. hydrazine : réactivité beaucoup plus faible vis-à-vis des différents produits étudiés ;

4. pyridine : basicité beaucoup plus forte.

Purification du solvant.

L'éthylène diamine est vendue commercialement à l'état d'hydrate à 77 % et depuis peu en solution à 85 %. Ces deux formes sont suffisamment pures pour qu'une bonne distillation fractionnée les transforme en solvant de qualité spectroscopique. Cependant, l'hydrate à 1 H_2O correspond à un mélange azéotropique, de point d'ébullition 118°5 et l'on ne peut préparer l'éthylène diamine anhydre que par un traitement plus compliqué.

Pour préparer des solutions de titre inférieur à 76 %, il suffit de purifier par distillation fractionnée le solvant commercial, en ne prenant que la fraction passant à 118°-118°5 (90 % environ du solvant brut), et en opérant à l'abri du gaz carbonique de l'air. On obtient, dans ces conditions, un solvant dont l'absorption est aussi faible que celle de l'eau jusqu'à 2.400 Å [où l'éthylène diamine présente une bande. Baldwin ([53])], et dans lequel on peut donc atteindre la bande benzénique. Cependant, si la rectification est mal conduite, il peut rester une impureté absorbante qui gêne les mesures vers 2.600-2.700 Å.

Préparation de l'éthylène diamine anhydre.

Pour passer de l'hydrate d'éthylène diamine au solvant anhydre, la méthode la plus pratique consiste à la chauffer en présence de potasse pure en pastilles (500 g pour 1 litre), à 60° C, pendant 2 heures. La potasse ne tarde pas à se dissoudre, et le liquide se sépare en deux couches, couche inférieure aqueuse, couche supérieure organique de titre plus fort que 95 %. On distille la couche supérieure que l'on recueille sur sodium. On porte au reflux pendant 1 heure, en présence de sodium (nous n'avons jamais constaté la formation d'un sel de sodium de l'éthylène diamine) et l'on distille soigneusement. Presque tout le liquide passe entre 116 et 116°5 et est parfaitement transparent jusqu'à 2.400 Å ; son titre, obtenu par un dosage avec de l'acide chlorhydrique, est compris entre 99.6 et 100 %.

Remarque. — Dans la suite de ce travail, nous désignerons l'éthylène diamine par l'abréviation « ETD ».

II. FONCTION D'ACIDITÉ

Principe des mesures d'acidité dans les mélanges d'eau et d'éthylène diamine ([54]).

En vue de la détermination des constantes d'ionisation, on adopte, en général, pour les activités, la définition suivante : les coefficients d'activité tendent vers 1 dans les solutions aqueuses diluées, l'activité se confondant alors avec la concentration.

Lorsque l'on utilise un solvant autre que l'eau, les coefficients d'activité ne tendent pas vers l'unité, même dans des solutions très diluées ; si donc *on garde l'état de référence précédent par rapport à l'eau*, les valeurs des constantes d'ionisation thermodynamiques sont indépendantes du milieu utilisé comme solvant.

Si l'on considère maintenant deux acides de même type, se dissociant suivant les réactions :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (1)$$

$$BH \rightleftharpoons B^- + H^+ \qquad (2)$$

leurs pK thermodynamiques sont définis par les relations :

$$pK_1 = -\log \frac{[H^+]\,[A^-]}{[AH]}$$

$$pK_2 = -\log \frac{[H^+]\,[B^-]}{[BH]}$$

les crochets représentant les activités. En ajoutant ces deux acides à deux solutions de même acidité, de telle manière que l'acidité de ces solutions ne varie pas par l'introduction des prises d'essai, en employant par exemple des solutions-tampon de concentration beaucoup plus grande que celle des acides (Dans notre travail, les concentrations des acides sont de l'ordre de 10^{-5}, dans des mélanges concentrés en ETD) on peut alors écrire :

$$pK_2 - pK_1 = \log \frac{[A^-]}{[AH]} - \log \frac{[B^-]}{[BH]}$$

soit, en remplaçant les activités par les concentrations et en faisant apparaître les coefficients d'activités :

$$pK_2 - pK_1 = \log \frac{(A^-)}{(AH)} - \log \frac{(B^-)}{(BH)} - \log \frac{f_{B^-} \cdot f_{AH}}{f_{BH} \cdot f_{A^-}}$$

Il se trouve que, dans les mélanges d'eau et d'éthylène diamine, le terme en $\log \frac{(A^-)}{(AH)} - \log \frac{(B^-)}{(BH)}$ déterminé expérimentalement reste *pratiquement constant* lorsque l'acidité varie, et qu'il en est de même si l'on remplace l'un des deux acides par un troisième : cela n'est possible que si le terme en log f est négligeable, c'est-à-dire si le rapport des quatre coefficients d'activité est voisin de 1.

La figure 13 représente les variations de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ α étant le coefficient d'ionisation $\left(\text{pour un acide AH, } \alpha = \frac{A^-}{A^- + AH}\right)$, en fonction de la concentration en ETD des mélanges utilisés, ces variations sont représentées par des courbes *parallèles* et de plus *quasi-rectilignes*, ce qui n'est possible, comme nous l'avons vu précédemment, que si ce terme en log f est pratiquement nul.

Définition de la fonction d'acidité H.

Mais le fait que ces variations sont représentées par des droites impose que le rapport :

$$\frac{f_{B^-} \cdot f_{AH}}{f_{BH} \cdot f_{A^-}}$$

soit égal à l'unité pour tous les acides utilisés, et donc que le rapport :

$$\frac{f_{A^-}}{f_{AH}}$$

soit identique pour tous les acides de même type.

L'acidité d'un mélange d'eau et d'ETD ne dépend pas de l'indicateur servant à la mesurer, et représente une propriété caractéristique de ce mélange, comme le pH pour une solution-tampon. On peut attribuer à cette acidité le terme : fonction d'acidité (H), par analogie avec celle que Hammett ([14]) détermina dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique (H_0) pour des bases du type :

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

La fonction d'acidité H représente la capacité, pour une solution d'éthylène diamine dans l'eau, de prendre un proton H^+ à un acide neutre du type :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+.$$

exactement comme le pK représente la capacité, pour un acide en solution dans l'eau, de donner un proton.

Cette fonction H est indépendante de l'acide servant à son établissement, puisqu'en employant plusieurs de ces acides nous avons déjà vu que l'on arrivait à la même valeur, pourvu que l'acide soit du même type.

Elle n'est pas identique au pH, mais s'y identifie lorsque la concentration en ETD des mélanges diminue, et tend vers zéro.

Par définition, la fonction d'acidité est reliée à l'activité de l'ion H^+ par la relation :

$$H = -\log \left([H^+] \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{AH}} \right)$$

Sa détermination expérimentale est basée sur la relation suivante, obtenue en combinant les équations précédentes :

$$H = pK + \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

et consiste, pour un acide de pK connu, à la détermination du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ pour différents mélanges d'eau et d'ETD, par une méthode physico-chimique précise.

Méthode expérimentale de détermination du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$

Nous avons toujours employé la méthode spectroscopique pour déterminer le rapport des concentrations de l'ion et de la molécule neutre.

Cette méthode est basée sur le fait que, lorsqu'un acide se dissocie suivant la réaction $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, l'ion A^- et la molécule AH présentent presque toujours des spectres d'absorption différant non seulement par l'intensité, mais aussi par la position des maxima d'absorption, et ceci dans des régions de longueurs d'onde utilisables (2.500 à 10.000 Å). Une telle ionisation produit, le plus souvent, un effet bathochrome c'est-à-dire un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, et la mesure du rapport $\frac{(A^-)}{(AH)}$ est d'autant plus précise que les spectres de ces deux formes sont plus différents.

a) *Appareillage.* — Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Jobin-Yvon, qui permet d'opérer entre 2.100 et 10.000 Å, avec une bande passante relativement fine (10 Å en moyenne). Cet appareil donne, pour chaque longueur d'onde, le rapport $\frac{I_0}{I}$ et la densité optique $d = \log \frac{I_0}{I}$, déterminés par rapport à une cuve de référence contenant le solvant utilisé. Les cuves étaient en quartz à faces soudées, car celles collées, même avec de l'araldite, ne résistaient pas à l'emploi de solvant fortement basique ; ces cuves étaient fermées par un couvercle, de façon à ce qu'il fût possible de travailler à l'abri du gaz carbonique, et également d'éviter la détérioration de l'appareil par les vapeurs corrosives.

b) *Calculs du pK.* — La détermination des concentrations à partir des densités optiques suppose que la loi de Beer :

$$\log \frac{I_0}{I} = k_m \,.\, c \,.\, e$$

s'applique (k = coefficient d'absorption, c = concentration, e = épaisseur en centimètres).

Les mesures ont donc été effectuées, de préférence à des longueurs d'onde correspondant à des maxima assez aplatis, en utilisant des fentes aussi fines que le permet la sensibilité de l'appareil : dans ces conditions, nous avons toujours vérifié l'application de cette loi.

Pour un mélange en proportion quelconque de deux constituants (ion et molécule neutre), la loi de Beer s'écrit :

$$\log \frac{I_0}{I} = (k_m . c_m + k_1 . c_1)\, e$$

soit, en densité optique, et en posant :

$$\alpha = \frac{c_{ion}}{c_{ion} + c_{molécule}}$$

$$d_{mélange} = \alpha . \underset{ion\ A^-}{d_1} + (1 - \alpha)\, \underset{molécule\ AH}{d_m}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{d - d_m}{d_1 - d_m}$$

La formule habituelle :

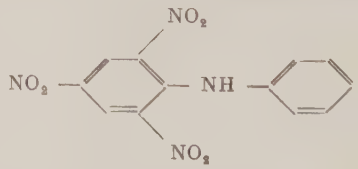
$$pK = -\log K = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

s'écrit alors :

$$pK = pH - \log \frac{d - d_m}{d_1 - d}$$

c) *Application en solution aqueuse.* — Nous allons décrire un exemple de mesure spectrophotométrique d'une constante d'ionisation en solution aqueuse, en choisissant un composé sur la faible acidité duquel nous n'avons trouvé aucune référence bibliographique.

Picrylaniline (trinitro 2,4,6 diphénylamine).



Ce corps se présente sous forme de cristaux rouges, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acétone, F = 180°.

A partir d'une solution de réserve (50 mg dans 50 cm³ d'acétone), solution colorée en jaune, on prépare successivement un certain nombre de mélanges avec des solutions-tampons de pH connus, de la manière suivante.

Dans 10 cm³ du tampon, on ajoute 0,1 cm³ de la solution de picrylaniline à l'aide d'une micro-

pipette. La petite quantité de ce corps (5.10^{-5}), très faible par rapport au tampon (10^{-1}), n'influe pas sur le pH du tampon.

Pour chacun de ces mélanges, on trace le spectre d'absorption, sous une épaisseur de 1 cm de solution (fig. 1).

d) *Mode opératoire : mélanges eau-ETD.* — La même méthode est applicable dans ce cas, mais les solutions-tampons sont remplacées par des mélanges d'eau et d'ETD, dont la fonction d'acidité, analogue au pH, varie avec la concentration de cette base.

Les solutions ont été préparées par pesée, à partir

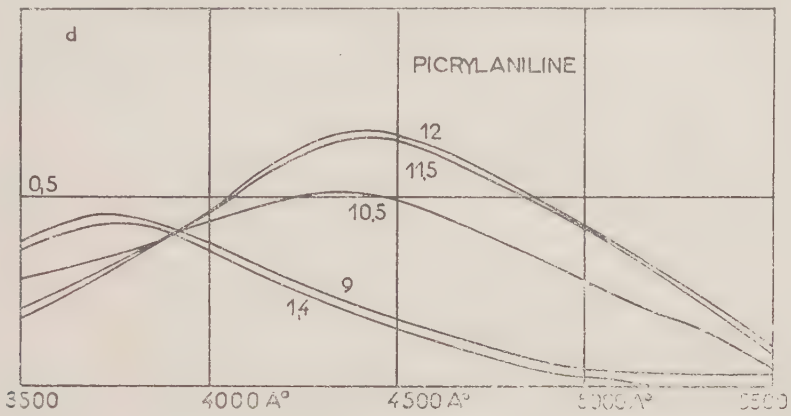


Fig. 1.

Tous les spectres d'absorption passent par un même point situé vers 3.900 A, ce qui signifie que la molécule et l'ion ont, pour cette longueur d'onde, même coefficient d'absorption. L'existence d'un tel point « isobestique » permet d'affirmer la présence de ces deux seules formes dans tous les mélanges.

Il existe un maximum d'absorption pour λ = 4.400 A, à laquelle nous avons effectué les mesures du coefficient d'ionisation. Pour cette longueur d'onde, les densités optiques extrêmes, correspondant aux solutions très acides et aux solutions très basiques, sont :

$$d_m = 0{,}185$$
$$d_i = 0{,}660$$

et correspondent à la molécule et à l'ion à l'état pur. En appliquant les formules précédentes, on peut dresser le tableau suivant, qui représente les variations du coefficient d'ionisation, en fonction du pH :

pH	d	α	pK
4,00	0,185	0	—
6,84	0,185	0	—
9,20	0,222	0,079	10,26
10,00	0,319	0,395	10,20
10,55	0,500	0,662	10,21
11,55	0,643	0,960	10,17
12,00	0,660	1,000	—
13,00	0,660	1,000	—

La valeur du pK de la picrylaniline est de 10,20.

d'une solution à 76 % en ETD, correspondant à l'hydrate, et par mélange avec la quantité calculée d'eau décarbonatée. Leur composition a été vérifiée par pesée précise d'un gramme de solution, dilution à 50 cm³, et titrage par HCl (N). Dans la suite de ce travail, *les titres % sont toujours exprimés en grammes d'éthylène diamine anhydre pour* 100 *grammes de solution.*

Ces solutions sont conservées à l'abri de l'air, dans des flacons à bouchons rodés et renouvelées tous les mois, car elles jaunissent, et leur fonction d'acidité diminue avec le temps.

Les différents composés étudiés ont été dissous soit dans l'alcool absolu, soit dans l'acétone, suivant leurs solubilités propres. Dans toutes les mesures, on fit toujours une prise d'essai de 0,1 cm³ de la solution de réserve du composé pour 10 cm³ du mélange basique utilisé. La quantité d'alcool ou d'acétone introduite dans ce mélange est faible, et nous avons vérifié qu'elle n'en faisait pas varier la fonction d'acidité, en effectuant une prise d'essai double de 0,2 cm³.

Choix de composés pour l'établissement de la fonction H.

Pour établir la fonction H, il est nécessaire de disposer d'une série de corps dont les constantes d'acidité soient régulièrement espacées, de telle

manière que les différents domaines d'ionisation se recouvrent partiellement : chacun des composés n'étant pas encore totalement ionisé lorsque le suivant commence à s'ioniser à son tour. Ils doivent être très stables en solution, aussi bien à l'état de molécule neutre qu'à l'état d'ion, et ils doivent présenter, sous les deux états, un spectre très différent, afin que les mesures soient très précises.

Nous avons alors choisi des dérivés nitrés, car l'ionisation de ces dérivés s'accompagne d'un profond changement de répartition électronique, qui rend les spectres d'absorption de la molécule et de l'ion très différents. De cette manière, dans le domaine où s'effectue l'ionisation, la moindre variation de la valeur de H du solvant entraîne une variation importante de la densité optique du mélange.

De plus, c'est dans le spectre visible, entre 3.500 et 6.000 Å, que se produit le changement d'absorption qui accompagne l'ionisation, et cette région permet des mesures très précises.

Parmi tous les composés étudiés, nous avons choisi, pour l'établissement de la fonction H :

— dinitro-3,6 carbazole ;
— cyanure de *p*-nitrobenzyle ;
— dinitro-2,4 diphénylamine ;
— nitro-3 carbazole ;
— dinitro-2,4 aniline ;
— dinitro-1,3 benzène.

puis, nous avons calculé, en fonction de la concentration du mélange en ETD, le coefficient d'ionisation α, et la fonction $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$.

Tous ces composés ont été étudiés dans les mêmes conditions :

— solution de réserve : 50 mg/50 cm³ alcool ou acétone ;

— ETD ⟶ 0,1 cm³ solution de réserve pour 10 cm³ mélange ;

— cuve ⟶ $e = 1$ cm.

Etude de l'absorption de ces composés dans les mélanges eau-ETD.

Dinitro-3,6 carbazole. — Ce corps se présente sous forme de paillettes jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'acétone, solubles dans le nitrobenzène. Nous l'avons préparé à partir du carbazole par nitration dans l'acide acétique, selon la méthode de Ziersch [55], suivie de recristallisations dans le nitrobenzène (F = 338-340°).

Il donne un ion coloré, dont le maximum, situé vers 4.900 Å, est assez plat, ce qui permet de bonnes mesures. Les spectres d'absorption de la molécule et de l'ion se coupent en un point isobestique vers 3.700 Å, et toutes les courbes représentatives des mélanges intermédiaires passent par ce point. Il n'existe donc que deux formes en présence : A^- et AH.

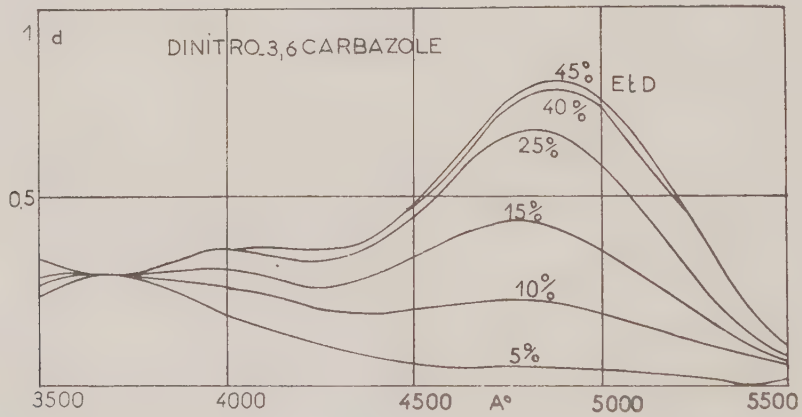


Fig. 2.

La plupart de ces composés ont été préparés par nos soins ; leur purification a été effectuée par plusieurs recristallisations, poursuivies jusqu'à l'obtention d'un coefficient d'absorption constant.

Pour chacun d'entre eux, nous avons déterminé les spectres correspondant à la molécule, à l'ion, ainsi qu'à une série de mélanges intermédiaires ;

Ce composé est très peu soluble, même dans l'acétone ; dans les solutions d'ETD à moins de 5 % en poids, il précipite aux concentrations utilisées (10^{-4} à 10^{-5}).

La figure 2 représente les spectres obtenus dans des solutions d'ETD, de concentrations différentes. A partir d'un titre de 40 %, le coefficient d'absorption ne varie plus : il représente celui de l'ion à l'état pur.

Cependant, si la concentration en ETD augmente. les spectres subissent un petit déplacement latéral dû au changement de milieu. Comme le maximum est très arrondi, il n'influe pas sur les mesures, et il n'est pas nécessaire d'effectuer une correction pour en tenir compte. D'autre part, l'ionisation s'effectue, dans ce cas, entre 5 et 30 % d'ETD, soit sur 25 % en poids environ : cette différence entre ces deux milieux extrêmes n'est pas suffisante pour produire, par effet de milieu, un changement notable des coefficients d'absorption dans le domaine d'ionisation

Pour ce composé, la densité optique correspondant à la molécule non ionisée est nulle, et la densité optique de l'ion est forte (0,920), de sorte que les calculs du coefficient d'ionisation se simplifient :

$$\alpha = \frac{d}{d_1}$$

Les variations du coefficient d'ionisation et de $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ sont représentées sur le tableau suivant :

La figure 3 représente la variation du coefficient d'ionisation avec la concentration en ETD.

Cyanure de p-*nitrobenzyle.* — Ce corps se présente sous forme de cristaux blancs (F = 118°), et a été préparé selon la méthode de Spitzer [56]. La détermination de sa constante d'ionisation a été effectuée par Stearns et Wheland [27] avec une grande précision (pK = 13,43) en solution aqueuse ; ces auteurs n'ont pu l'utiliser en solution alcoolique en présence d'éthylate de sodium, par suite de sa grande fragilité en milieu basique.

Nous avons pu, cependant, effectuer des mesures sans être gêné par cette décomposition, en opérant à l'abri de l'air ; l'ionisation de ce composé est parfaitement réversible et régulière, et la densité optique des solutions ne commence à varier qu'après un certain temps (1/4 d'heure dans les conditions de travail) ; la solution alcoolique de réserve jaunit en quelques jours.

% ETD	5	9,5	12	15	20	25	31	37,5	41,5
d	0,09	0,190	0,238	0,389	0,690	0,830	0,910	0,920	0,920
α	0,098	0,206	0,259	0,423	0,750	0,905	0,990	1,00	1,00
Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ ..	— 0,965	— 0,585	— 0,458	— 0,160	— 0,475	+ 0,960	—	—	—

L'ionisation du dinitro-3,6 carbazole est à moitié effectuée pour une concentration de 16,5 % en ETD. La fonction $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ varie à peu près linéairement avec cette concentration (fig. 19), et ce

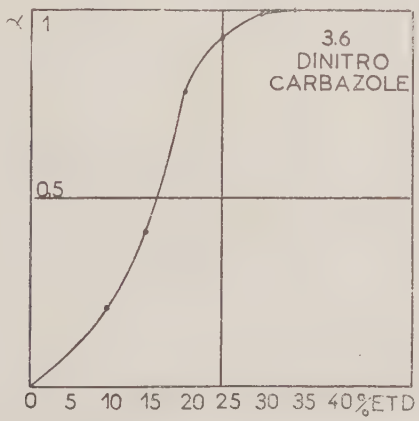


Fig. 3.

résultat est très important, car il nous permettra d'établir la fonction d'acidité de ces mélanges avec précision.

Les spectres d'absorption sont plus compliqués que ceux du corps précédent, et nous avons été conduit à admettre que ce corps possède deux ionisations successives, et fonctionne dans l'éthylène diamine comme un diacide, ce qui ne change rien à l'établissement de la fonction d'acidité H, la molécule étant neutre, et l'ion monovalent. Ces spectres sont représentés sur la figure 4.

Jusqu'à des concentrations de l'ordre de 35 % en ETD, il existe un point isobestique vers 3.900 A, où la molécule acide et l'anion monovalent ont même coefficient d'absorption. Au-dessus de 35 % apparaît un nouveau maximum plus aigu (λ = 5.400 Å) au lieu de 4.800 Å, et les spectres sont nettement différents ; ils passent alors par un point situé à 4.750 Å, où toutes les nouvelles courbes se coupent. Le coefficient d'absorption de ce deuxième point isobestique représente le coefficient du premier ion à l'état pur.

Nous avons donc effectué les mesures du coefficient d'ionisation pour cette longueur d'onde, de manière à ne pas être gêné par la deuxième ionisation. En fait, Stearns et Wheland avaient choisi la longueur d'onde de 4.400 Å pour leur étude qui ne pouvait

être perturbée dans cette zone. Le tableau suivant représente ces variations :

% ETD	5	10	15	20	25	30	35	40
d	0,025	0,045	0,150	0,265	0,490	0,615	0,695	0,710
α	0,035	0,063	0,212	0,372	0,691	0,866	0,980	1,00
Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	— 1,12	— 0,58	— 0,228	+ 0,361	+ 0,790	—	—

Le coefficient d'ionisation est égal à 0,5 pour % ETD = 22,5.

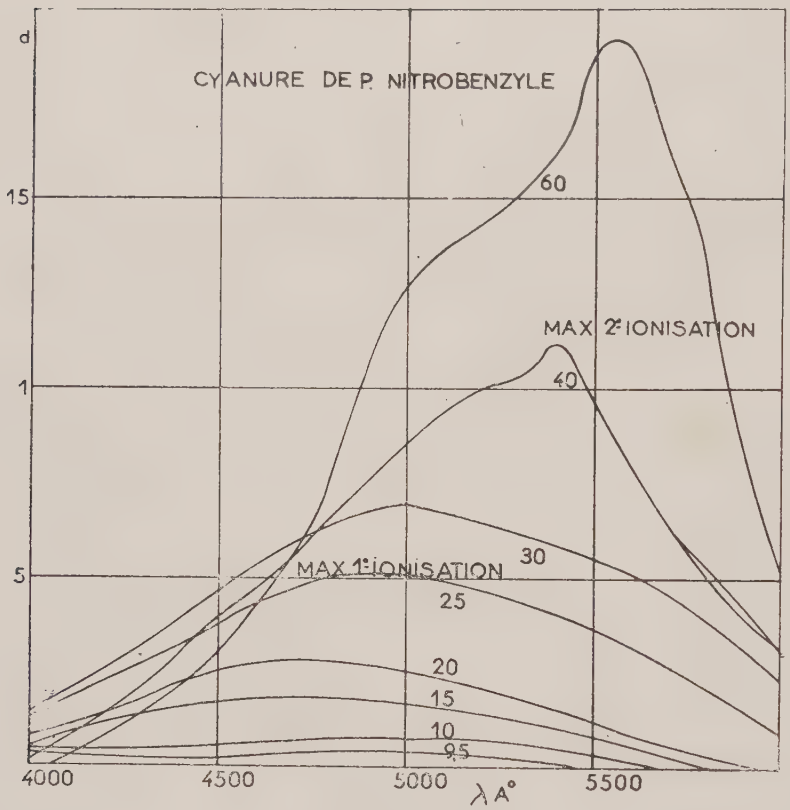


Fig. 4

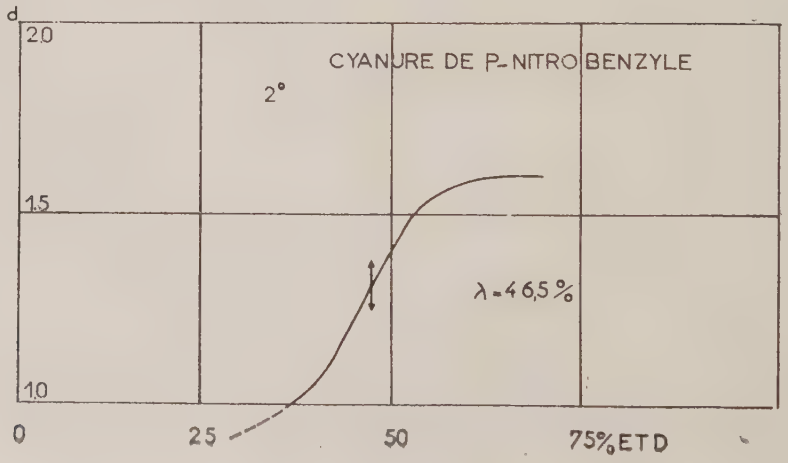


Fig 5

Pour l'anion divalent, il est impossible de choisir une longueur d'onde où l'on puisse mesurer l'ionisation de ce deuxième ion en l'absence du premier ; au maximum (λ = 5.400 Å), on ne peut préciser la concentration en ETD pour laquelle le premier ion est formé. D'après la forme de la courbe, $d = f$ (% ETD) (fig. 5), à λ = 5.400 Å, on peut fixer cependant un ordre de grandeur pour cette deuxième ionisation (47 % environ).

Dinitro-2,4 diphénylamine. — Ce corps se présente sous forme de paillettes rouges, solubles dans l'alcool, l'acétone, insolubles dans l'eau et les milieux peu basiques. Ce produit commercial a été purifié par recristallisations dans l'alcool.

Les spectres obtenus dans les différents mélanges d'eau et d'ETD sont très caractéristiques :

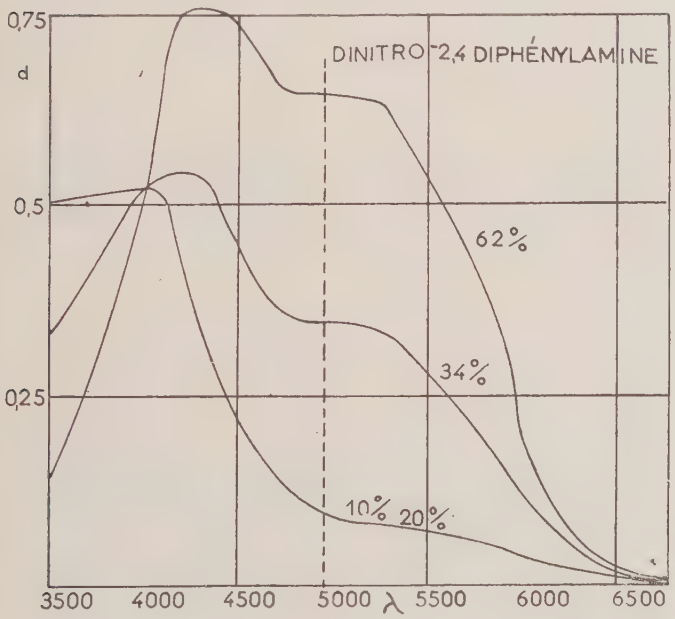


Fig. 6.

Sur la figure précédente, nous avons représenté les spectres correspondant à la molécule (10 et 20 %), à l'ion (62 %), et à un mélange intermédiaire (34 %), correspondant pratiquement à la demi-ionisation. Ils sont très différents, et la dinitro-2,4 diphénylamine constitue *un très bon indicateur* d'acidité. Les mesures d'ionisation sont très précises au milieu d'un palier presque horizontal (λ = 4.950 Å); et il existe un point isobestique presque parfait (λ = 4.050 Å), qui montre que l'effet de milieu dû au changement de solvant est faible, et peut être négligé.

Les variations du coefficient d'ionisation sont régulières, en fonction de la concentration en ETD ; la molécule neutre présente, à la longueur d'onde utilisée pour les mesures, une petite absorption, et les calculs suivants ont été effectués en prenant d_m = 0,085 et d_i = 0,640.

% ETD	15	20	25	30	35	40	45	50	60	65
d	0,085	0,090	0,123	0,210	0,320	0,475	0,555	0,590	0,635	0,640
α	0	0,020	0,085	0,240	0,440	0,670	0,830	0,910	0,980	1,000
Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	—	— 1,08	— 0,50	— 0,102	+ 0,308	0,688	1,02	—	—

La dinitro-diphénylamine est donc à moitié ionisée, lorsque la concentration en ETD atteint 36,75 %.

Nitro-3 carbazole. — Nous avons préparé ce corps selon la méthode de Morgan ([57]), par nitration du dérivé nitrosé, suivie d'une dénitrosation. Il se présente sous forme de cristaux jaunes, recristallisables dans l'alcool. F = 215°. Cette méthode de préparation est la seule qui permette d'obtenir le composé nitré en position — 3, à l'état pur.

En solution en milieu très basique, il donne une coloration rouge intense, alors que le dérivé N-acétylé ne change pas de couleur dans les mêmes conditions.

Les spectres d'absorption sont les suivants

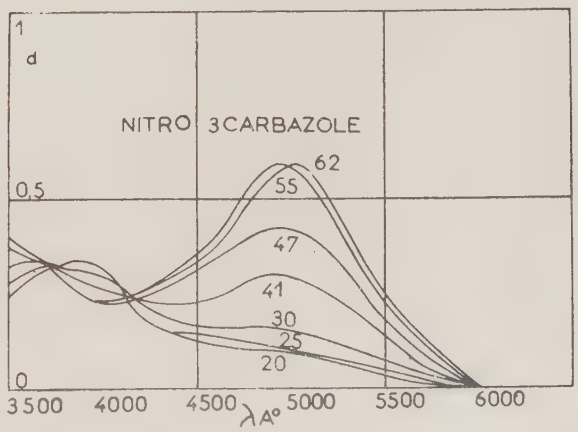


Fig. 7.

Ils présentent deux points isobestiques vers 3.740 Å et 4.140 Å, et un maximum très net à 4.950 Å, longueurs d'onde que nous avons choisie pour effectuer les mesures : la molécule non dissociée donne une coloration jaune, et son coefficient d'absorption n'est pas nul à 4.950 Å. Les calculs du coefficient d'ionisation ont été effectués en prenant $d_m = 0{,}120$ et $d_i = 0{,}600$.

% ETD	20	25	31	36	41	47	53	71,5
d	0,130	0,145	0,170	0,260	0,305	0,425	0,552	0,600
.....	0,025	0,052	0,086	0,185	0,386	0,635	0,900	1,00
$\text{Log}\frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	—	— 0,95	— 0,62	— 0,2	+ 0,41	+ 0,95	—

Le nitro-3 carbazole est à moitié ionisé pour % ETD = 43.

Dinitro-2,4 aniline. — Ce composé se présente sous forme de cristaux jaunes verdâtres, recristallisables dans l'alcool (F = 180°). La solution de réserve est colorée en jaune, et devient rouge intense, et dans l'ETD, ce corps constitue un très bon indicateur.

Les spectres d'absorption présentent deux points isobestiques, et deux maxima ; les différences d'absorption entre les courbes extrêmes sont grandes. (fig. 8).

Les mesures ont été effectuées au maximum ($\lambda = 5.450$ Å), où la molécule non ionisée présente une absorption nulle. Le tableau suivant donne les variations du coefficient d'ionisation qui est égal à 0,5 pour une concentration en ETD de 50 %.

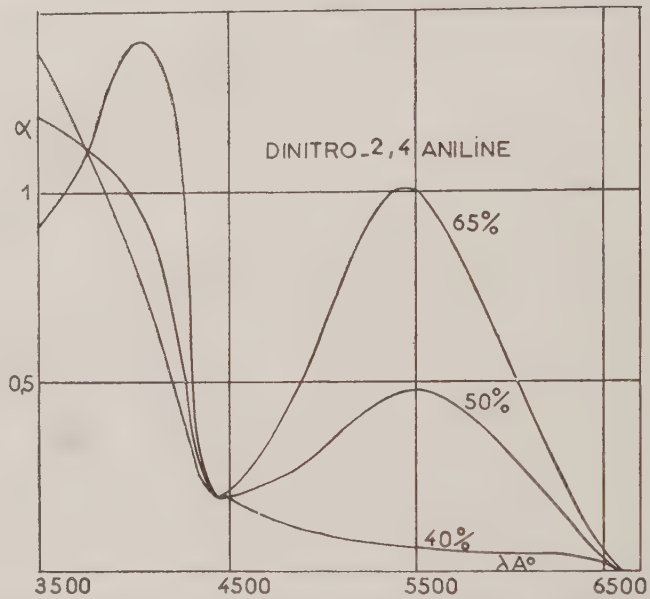


Fig. 8. →

% ETD	35	40	45	50	55	60	70
.....	0,040	0,090	0,180	0,485	0,670	0,900	1,00
α.....	0,040	0,090	0,180	0,485	0,670	0,900	1,00
$\text{Log}\frac{\alpha}{1-\alpha}$	—	— 0,95	— 0,455	— 0,025	+ 0,308	+ 0,95	—

Dinitro-1,3 benzène. — Ce corps se présente sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'alcool en donnant une solution incolore (F = 89°). En milieu fortement basique, la solution se colore très fortement en rouge, et ce composé constitue un très bon indicateur d'acidité.

Les spectres d'absorption montrent que l'ion présente un maximum à 5.500 Å, où nous avons effectué les mesures du coefficient d'ionisation (fig. 9).

Les variations de ce coefficient ont été calculées en prenant $d_m = 0$ et $d_i = 1{,}120$. Pour une concentration en ETD de 60 %, α est égal à 0,5 (tableau suivant).

% ETD	45	50	55	60	65	70	75	92
d	0,04	0,107	0,240	0,550	0,900	1,000	1,100	1,120
α	0,03	0,094	0,210	0,450	0,800	0,894	0,980	1,000
$\text{Log}\frac{\alpha}{1-\alpha}$		- 1,04	— 0,54	0	0,55	0,925	—	—

Etablissement de la fonction d'acidité H.

Les résultats indiqués dans le paragraphe précédent permettent d'établir une fonction d'acidité, et d'attribuer une valeur fixe de cette fonction à chaque mélange d'eau et d'ETD. Le procédé utilisé consiste

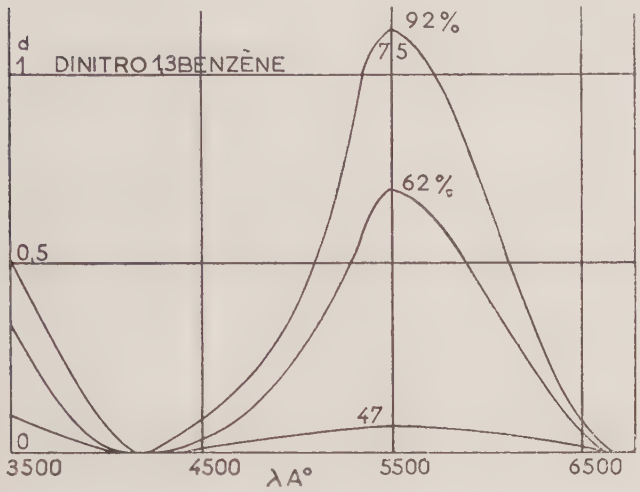


Fig. 9.

à remonter dans l'échelle d'acidité, des solutions aqueuses aux solutions concentrées en éthylènediamine, en utilisant le recouvrement partiel des domaines d'ionisation des différents composés.

Raccordement de la fonction H au pH.

D'après sa définition, la fonction H n'est pas identique au pH, mais tend vers cette quantité lorsque la concentration en ETD diminue : on peut admettre qu'au-dessous de 5 % H et pH sont confondus. Donc, pour raccorder la fonction H au pH, nous avons employé deux méthodes, qui se recoupent parfaitement :

1. *Méthode directe.* — Elle consiste à déterminer directement l'activité des ions hydrogènes dans des solutions aqueuses diluées d'éthylène diamine, à l'aide d'une électrode d'hydrogène. Les différences de potentiel ont été mesurées sur un potentiomètre électronique, à 0,2 mV près, et la cellule : électrode d'hydrogène-électrode au calomel était maintenue à 20° C ± 0,1 dans un thermostat à air. C'est précisément à cette température qu'ont été effectuées également les mesures spectrophotométriques, la température du laboratoire étant elle-même maintenue à 20° ± 0,5 par un thermostat.

Valeurs du pH de solutions d'éthylène diamine.

% ETD	pH
0,025	10,45
0,25	11,02
0,50	11,21
1,00	11,41
2,50	11,90
5,00	12,03

2. *Méthode indirecte.* — Comme l'éthylène diamine est une base moyennement forte, le pH de ses solutions n'est pas trop élevé, ce qui permet de comparer des composés étudiés en solution aqueuse (en présence de soude par exemple). Nous avons choisi le cyanure de *p*-nitrobenzyle dont le pK a été scigneusement déterminé par Stearns et Wheland ([27]) en solution aqueuse (pK = 13,43). Cette valeur a été utilisée également par Deno ([28]) et concorde parfaitement avec nos mesures d'activité d'ions hydrogène. La fonction H est ainsi raccordée au pH avec précision.

Fonction d'acidité H.

Pour l'établissement de cette fonction, il est très utile de représenter sur une même figure (fig. 10) (*) les différentes fonctions $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ de chaque composé décrit. Ces fonctions sont pratiquement linéaires et permettent de déterminer de proche en proche (en suivant les pointillés) des valeurs de H voisines de 18. Chaque fois que les droites étaient assez voisines, nous avons effectué ces calculs en plusieurs points et nous avons pris la moyenne des résultats.

En solution aqueuse, le domaine d'ionisation habituel (10 et 90 %) s'étend sur 1 unité pH, de chaque côté du pK : (pH = pK ± 1). Dans les mélanges d'éthylène diamine et d'eau, le même domaine (2 unités H) correspond à une variation de 25 % de la concentration.

(*) *Remarque.* — Cette fonction a pu être prolongée ultérieurement un peu plus haut ; c'est pourquoi nous avons porté les valeurs obtenues pour la picramine.

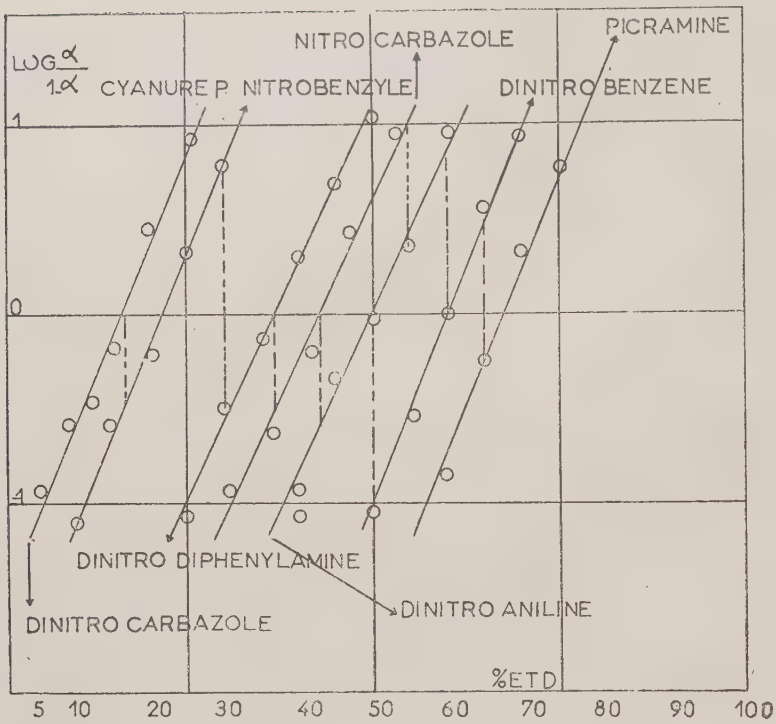


Fig. 10.

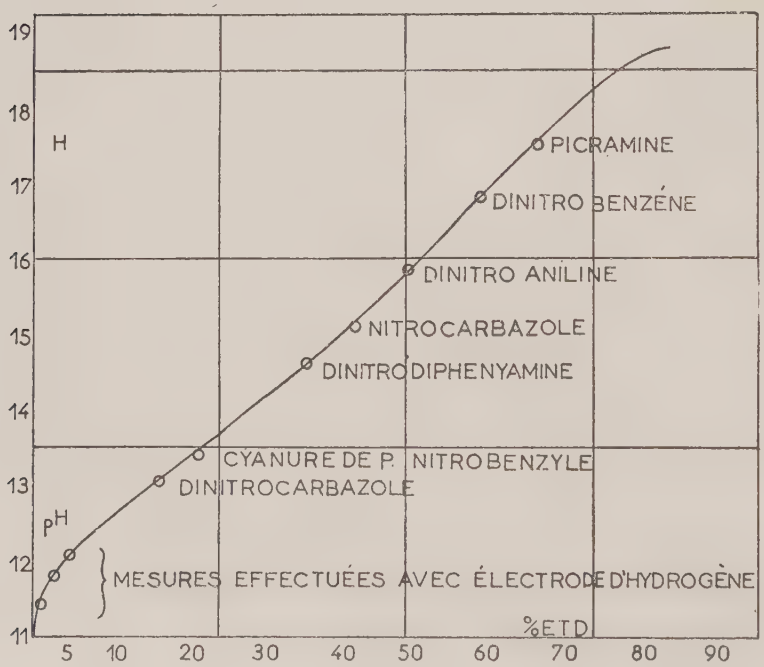


Fig. 11.

La fonction H présente les valeurs suivantes :

% ETD	H
5	12,03
10	12,50
20	13,30
30	14,05
40	14,90
50	15,80
60	16,80
70	17,80

La courbe représentative de la fonction H (fig. 11) est presque linéaire dans sa partie moyenne, avec une concavité peu accentuée, tournée vers les hautes valeurs de H.

Les différents composés ayant servi à l'établissement de la fonction, ont les pK suivants :

Dinitro-3,6 carbazole	13,05
Cyanure de *p*-nitrobenzyle ..	13,45
Dinitro-2,4 diphénylamine...	14,65
Nitro-3 carbazole	15,10
Dinitro-2,4 aniline.....	15,80
Dinitro-1,3 benzène	16,80

Précision obtenue sur la fonction d'acidité H.

La précision diminue légèrement lorsque la valeur de H augmente, puisque toutes les erreurs commises sur les composés de référence utilisés s'additionnent ; néanmoins, en raison des recoupements, nous estimons pouvoir situer pour le dinitrobenzène la limite maximum de l'erreur vers 0,1 unité H, ce qui équivaut à environ 1 % en poids de la concentration en ETD, correspondant à une demi-ionisation.

APPLICATIONS DE LA FONCTION D'ACIDITÉ DES MÉLANGES D'EAU ET D'ÉTHYLÈNE DIAMINE

La formule qui a permis d'établir la fonction d'acidité peut être écrite de la manière suivante :

$$pK = H - \log \frac{(A^-)}{(AH)}$$

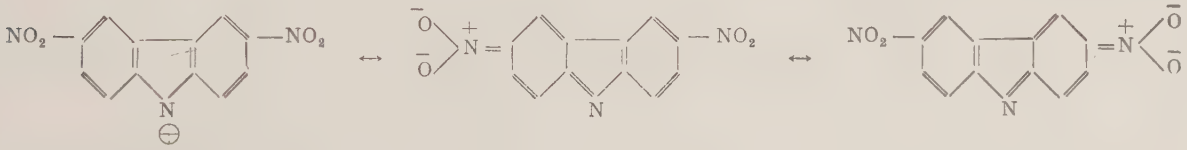
et permet de calculer le pK d'un acide, lorsque la valeur H des différents mélanges d'eau et d'ETD est connue. Lorsque $(A^-) = (AH)$, $pK = H$, ce qui revient à déterminer la valeur de H pour laquelle le coefficient d'ionisation est égal à 0,5. Nous avons donc appliqué la fonction d'acidité précédemment établie à l'étude d'un certain nombre de composés organiques, et nous avons essayé de préciser les structures des ions obtenus.

Pour pouvoir les comparer entre elles, nous avons inclus dans les séries suivantes les corps ayant servi à l'établissement de la fonction. La plupart des composés ainsi étudiés sont des dérivés nitrés qui présentent une forte variation d'absorption lors de l'ionisation.

A. Dérivés du carbazole.

Dinitro-3,6 carbazole. — Le pK est de 13,05.

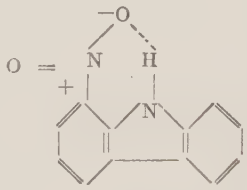
L'ion peut être représenté par des schémas de valence tels que les suivants :



Nitro-3 carbazole. — Le pK est de 15,10 soit une diminution de deux unités pour un groupement-nitro en moins par rapport au composé précédent.

Nitro-3 acétyl-N carbazole. — Ce dérivé ne présente plus d'acidité dans les mélanges considérés. La solution reste colorée en jaune lorsque la basicité du milieu augmente.

Nitro-1 carbazole. — De même, ce composé ne présente pas d'acidité décelable dans les mélanges d'eau et d'éthylène diamine. Cette différence entre ce dérivé et celui nitré en — 3 ne paraît pas due à un encombrement de la molécule, mais plutôt à une diminution de mobilité de l'atome d'hydrogène acide par un effet de chélation faisant intervenir l'un des oxygènes du groupement-nitro.



B. Dérivés de la diphénylamine.

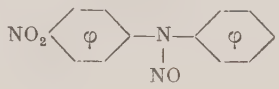
Nitro-4 diphénylamine. — L'amine nitrée se présente sous forme de cristaux jaunes (F. 133°), et a été préparée selon la méthode de JULIARD ([5]) par nitration du dérivé nitrosé et dénitrosation.

Ce composé ne change pas de coloration, même lorsque la teneur en ETD des solutions approche de 100 %. Dans ETD anhydre, la solution est toujours jaune ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'une base très forte (amino-éthanolate de sodium), cette solution vire du jaune au rose.

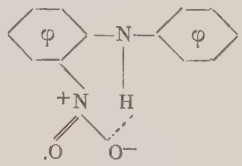
On peut donc conclure que la nitro-4 diphénylamine est un acide très faible, de pK supérieur à 19.

Deno ([28]) lui attribue cependant une valeur de 15,43, qui est beaucoup trop faible, et qui n'est pas en accord non plus avec la valeur de Stearns ([2]). En effet, nous replaçant dans les mêmes conditions opératoires (eau + hydrazine), nous n'avons pas retrouvé la coloration rose, correspondant à l'ion de la nitro-4 diphénylamine.

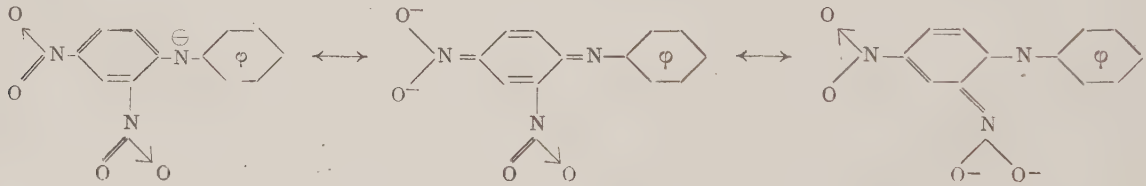
Nitro-4 N-nitroso diphénylamine. — Aucun changement de coloration dans les solutions basiques.



Nitro-2 diphénylamine. — Ce composé n'a montré aucune acidité mesurable de pK < 19 : l'acidité doit être fortement diminuée par formation de liaison hydrogène, comme dans le cas du nitro-1 carbazole.



Dinitro-2,4 diphénylamine (pK = 14,65). — On peut représenter l'ion par trois schémas de valence :

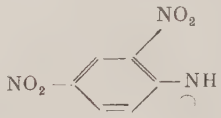


Trinitro-2,4,6 diphénylamine (picrylaniline) (pK_1 = 10,20). — Nous avons pris l'ionisation de ce composé comme exemple de la méthode expérimentale, en solution aqueuse. Dans les mélanges d'eau et d'ETD, il doit se comporter comme un biacide, mais nous n'avons pu effectuer aucune mesure sur la deuxième acidité, car s'il se produit une coloration rouge intense au moment où l'on ajoute la prise d'essai dans la solution basique, elle disparaît presque instantanément, par simple agitation du mélange.

C. Dérivés de l'aniline.

Nitro-2 et nitro-4 aniline. — Bien que ces corps soient des acides très faibles et aient même déjà été employés comme indicateurs [dans l'ETD anhydre, en présence d'une base plus forte telle que le méthylate de sodium ([59])], nous n'avons pu mettre en évidence leur acidité par notre méthode. Leurs pK devraient être supérieurs à 19.

Dinitro-2,4 aniline (pK = 15,80). — L'ion peut être représenté par le schéma suivant, associé à ceux qui expriment les possibilités de conjugaison :



Dinitro-2,4 N-méthylaniline et dinitro-2,4 N-diméthylaniline. — Ces deux dérivés ne donnent pas de variations régulières, lorsque la basicité des solutions augmente. A partir de H = 16, la densité optique varie avec le temps, et les spectres d'absorption sont difficiles à étudier. Pour le premier composé, nous avons pu obtenir les courbes suivantes, (fig. 1), en opérant le plus rapidement possible.

Le maximum d'absorption subit un déplacement latéral d'environ 200 Å, lorsque H augmente. De plus, cette ionisation n'est pas parfaitement réversible, et s'étend sur près de 50 % de concentration en ETD : la fonction $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ n'est pas parallèle à celles des autres composés.

Le deuxième composé n'a pu être étudié, la densité optique commençant par augmenter, pour diminuer ensuite, sans se stabiliser.

Dans ces conditions, aucune mesure précise des acidités de ces dinitro-anilines méthylés n'a pu être effectuée. Les spectres précédents indiquent cependant que l'amine monoéthylée s'ionise dans le même domaine que la dinitro-2,4 aniline (pK # 16).

Trinitro-2,4,6 aniline (picramine). — Ce composé présente une acidité relativement forte, encore mesurable en solution aqueuse, et une acidité très faible, mais décelable et mesurable dans les mélanges à forte teneur en ETD. Contrairement à celui de la picrylaniline, ce deuxième ion est stable, et les mesures d'ionisation ont pu être faites.

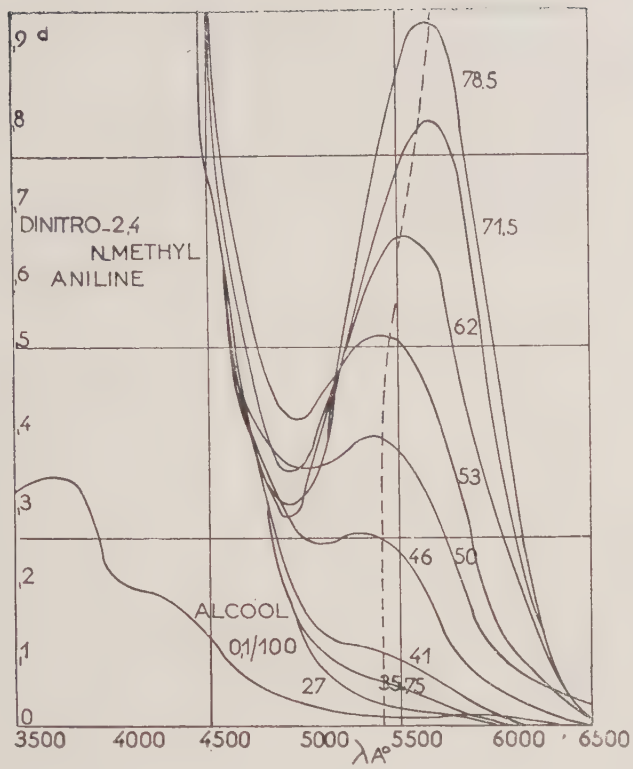


Fig. 1.

Première ionisation. — La picramine est suffisamment soluble dans l'eau pour que l'on puisse examiner sa variation d'ionisation avec le pH. Les différents milieux basiques étaient constitués, soit par des mélanges-tampons, soit par des solutions de soude (1 N et 10^{-1} N), pour lesquels on a admis que le pH ne variait pas, lorsque l'on ajoutait la très petite quantité de picramine nécessaire pour la mesure de l'absorption.

Nous avons représenté sur la figure 2, d'une part les spectres d'absorption, et d'autre part les variations de la densité optique et du coefficient d'ionisation, en fonction du pH, pour la longueur d'onde correspondant au maximum (4.200 Å).

L'ionisation produit ainsi une intensification de la coloration, et non un virage, de sorte que la picramine ne peut être employée comme indicateur visuel. Le pK de la première ionisation est égal à 12,25.

Remarque. — Les composés nitrés donnent avec les amines des complexes d'association ([60]) légèrement colorés. Ces complexes, qui peuvent être considérés comme des solvates, ne gênent pas la dissociation, mais empêchent quelquefois de trouver une région de longueur d'onde où la molécule neutre présente une absorption très faible. C'est le cas pour la picramine.

Deuxième ionisation. — La picramine donne le même spectre d'absorption dans les mélanges d'eau et d'ETD, jusqu'à 40-50 % ; les solutions virent ensuite à l'orange, et les spectres se modifient jusqu'à 80 %, pour rester enfin les mêmes jusqu'au solvant anhydre.

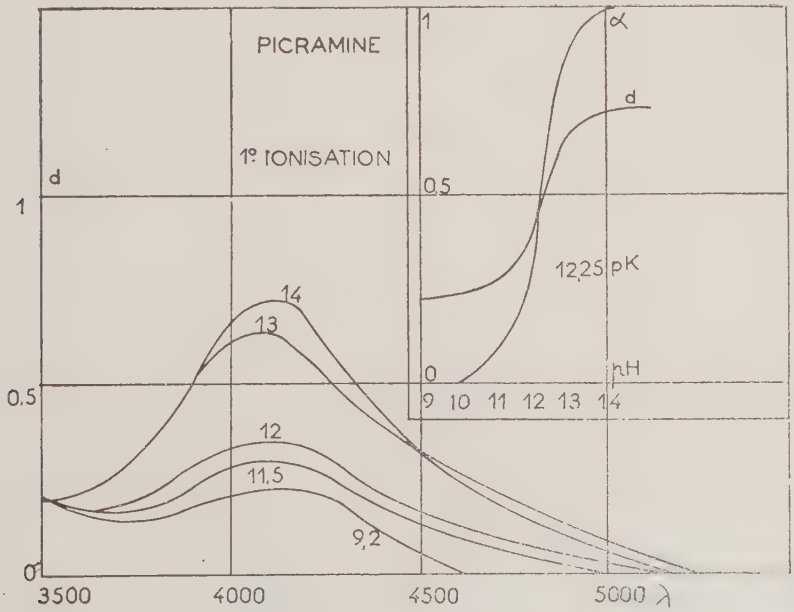


Fig. 2.

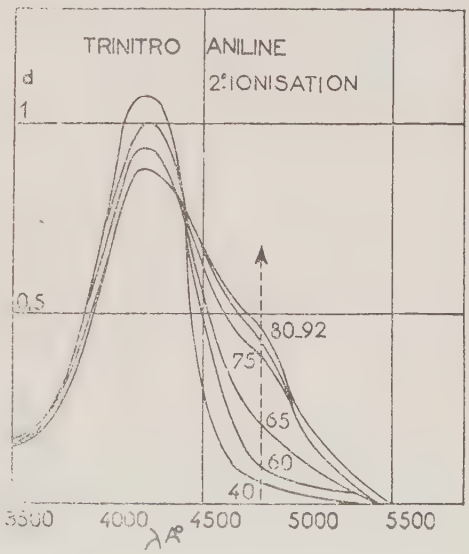


Fig. 3.

Les spectres des mélanges renfermant à la fois le premier et le deuxième ion, passent par un même point ($\lambda = 4.400$ Å) qui constitue un point isobestique pour ces deux formes. Les mesures d'ionisation peuvent être effectuées à 4.200 Å (le maximum du premier ion diminuant nettement) ou à 4.800 Å ; en ce point, les différences d'absorption sont plus grandes et bien que les spectres n'y présentent ni maximum, ni minimum, mais une simple inflexion, la loi de Beer s'applique correctement.

La variation du coefficient d'ionisation est indiquée dans le tableau suivant :

% ETD	40	45	60	65	70	75	80	92
d	0,050	0,050	0,100	0,200	0,330	0,410	0,440	0,450
α	0	0	0,117	0,352	0,675	0,849	0,945	1
Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$			— 0,88	— 0,244	+ 0,319	+ 0,750	+ 1,23	

Celles de log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ ont été représentées sur la figure 10 par une droite de même pente que les autres.

La picramine se conduit comme un biacide, dont les pK sont :

$$pK_1 = 12,25 \qquad pK_2 = 17,55$$

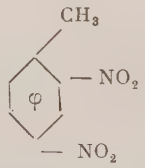
D. Polynitrobenzènes.

Les propriétés acides de cette série, en particulier celles des dérivés trinitrés, sont connues depuis longtemps ; ainsi Salm ([61]) en 1907, attribue au trinitrobenzène la constante 3.10^{-14}, tandis que Eisenbrand ([2]) trouve une valeur de $6,7.10^{-14}$, mais ces deux chercheurs opéraient dans des solutions aqueuses concentrées de soude, de sorte que leurs colorations disparaissaient s'ils augmentaient la concentration de la base (insolubilité probable du composé) : nous verrons que leurs valeurs sont, pour cette raison, trop fortes d'environ 1 unité pK. Puis Radulescu ([62]) prépare des sels tribasiques tels que $[C_6(NO_2)_3]Me_3$ rouge-brun, essaye d'interpréter la structure, mais ne mesure pas les constantes. En 1954, Brockmann, Meyer ([51]) effectuent des titrages de polynitrobenzène et trouvent deux acidités pour le dinitrobenzène, trois acidités pour l'acide picrique mais n'évaluent aucune constante de dissociation ; par contre, ils donnent un essai d'explication structurale de l'acidité des polynitrobenzènes.

Nous avons étudié, à l'aide de la fonction d'acidité H, une série de polynitrobenzènes dont nous allons définir l'ionisation.

Dinitro-1,3 *benzène*. pK = 16,80 (employé pour établir la fonction H).

Dinitro-2,4 *toluène* :



Ce composé donne un ion moins fortement coloré en rouge que celui du dinitrobenzène : le coefficient d'absorption du maximum n'atteint que 5.500 au lieu de 17.000. Pour obtenir des densités optiques mesurables avec précision, on a doublé la concen-

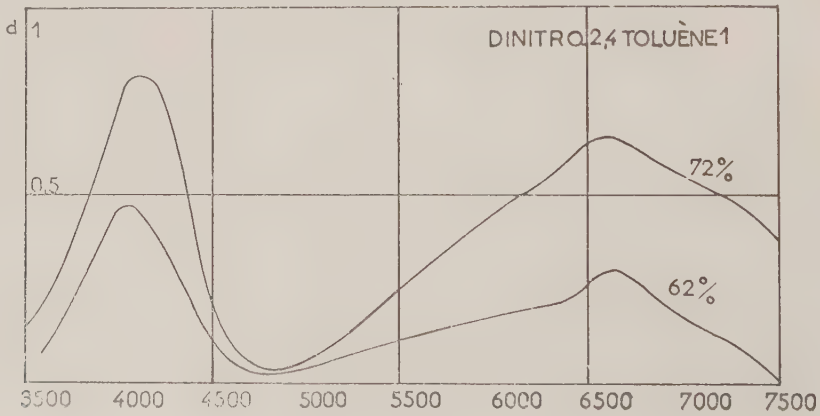


Fig. 4.

tration de la solution de réserve : 100 mg/50 cm³ alcool).

Les spectres d'absorption présentent deux maxima pour $\lambda = 6.600$ Å et 4.100 Å, et ces deux longueurs d'onde conviennent pour la mesure du coefficient d'ionisation.

Sur la figure suivante, nous avons représenté les variations de la densité optique en ces deux maxima, en fonction de la concentration de l'ETD (la flèche représente la demi-ionisation).

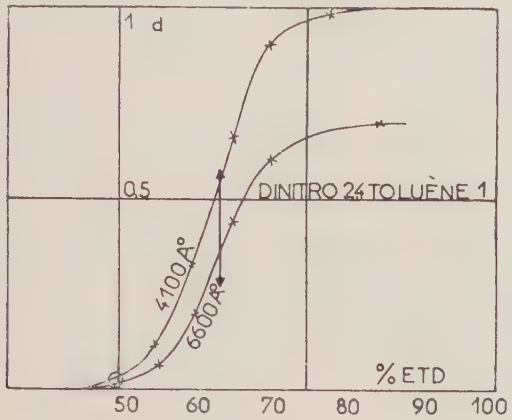
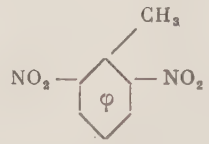


Fig. 5.

Les calculs du coefficient d'ionisation ont été effectués pour ces deux longueurs d'onde, et sont donnés dans le tableau suivant :

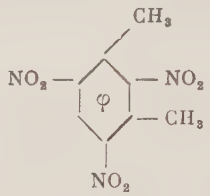
La pente de la quasi-droite $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ est semblable aux autres, et le pK de ce composé est 17,12 (correspondant à 63 % d'ETD). Il est un peu moins acide que le dinitrobenzène, sous l'influence du groupement $-CH_3$ qui diminue l'acidité.

Dinitro-2,6 toluène :



Nous n'avons pu déceler aucun indice d'ionisation pK inférieur à 19.

Trinitro-2,4,6 métaxylène :



Ce composé est un monoacide dans les mélanges d'eau et d'ETD. Les spectres d'absorption présentent deux maxima (4.100 et 5.700 Å), et un point isobestique à 3.000 Å.

	% ETD	50	55	60	65	70	75	90
d	6.600 Å	0,032	0,070	0,195	0,430	0,600	0,650	0,680
	4.100 Å	0,040	0,120	0,320	0,660	0,890	0,950	1,00
α	6.600 Å	0,049	0,108	0,304	0,601	0,880	0,955	1,00
	4.100 Å	0,040	0,120	0,310	0,600	0,890	0,950	1,00
Log $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ (moyenne)			— 0,86	— 0,35	+ 0,29	+ 0,86	+ 1,28	

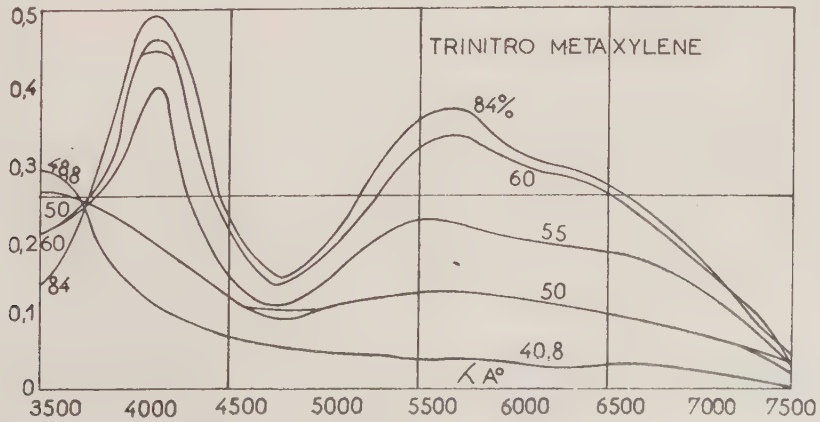


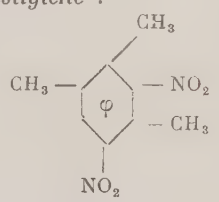
Fig. 6.

La longueur d'onde 5.700 Å a été choisie pour la mesure du coefficient d'ionisation, dont nous représentons les variations sur le tableau suivant :

% ETD	35	40	50	55	60	65	70
d	0	0,040	0,125	0,218	0,300	0,330	0,360
α	0	0,111	0,349	0,604	0,835	0,920	1,00
Log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$		— 0,91	— 0,271	+ 0,118	+ 0,700	+ 1,06	—

Le trinitrométaxylène est un acide de pK = 16,05 (correspondant à 52,5 % d'ETD).

Dinitro-2,4 mésitylène :



Nous n'avons décelé aucun indice d'une ionisation de pK inférieur à 19.

Les deux acidités sont suffisamment différentes pour que le premier ion soit totalement formé avant que le deuxième n'apparaisse, et leurs spectres sont très différents, de sorte que des mesures précises sont possibles dans chaque cas.

Première ionisation. — Les spectres correspondant à la première ionisation présentent un maximum (5.150 Å) décalé régulièrement de 20 à 50 %, mais suffisamment aplati pour que le décalage ne rende pas nécessaire une correction dans les calculs du coefficient d'ionisation. Il existe un point isobestique net à 4.800 Å.

Variations du coefficient d'ionisation avec % ETD

% ETD	15	20	25	30	35	40	45	50	55
d	0,355	0,360	0,420	0,480	0,550	0,650	0,680	0,700	0,730
α_1	0	0,025	0,184	0,342	0,520	0,760	0,865	0,952	1,00
Log $\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1}$			— 0,65	— 0,28	+ 0,03	+ 0,50	+ 0,81		

Trinitro-1,3,5 benzène (TNB). — Ce composé donne dans l'alcool une solution incolore. Dans les mélanges d'eau et d'ETD, il se forme un complexe d'association nettement coloré entre la molécule neutre et le solvant : dès les premières traces d'ETD, jusqu'à une concentration de 20 %, on obtient le même spectre que nous admettons représenter la molécule non dissociée, mais associée au solvant.

Entre 20 et 50 % ETD, les spectres varient régulièrement, ce qui représente la première ionisation. Entre 50 et 60 %, il ne se produit aucune variation (spectre du premier ion) ; à partir de 60 % et jusqu'à 90 %, une deuxième ionisation se produit.

La figure 7 représente les spectres des trois formes.

La première acidité donne un pK_1 de 14,40 (soit 34,5 % d'ETD).

Deuxième ionisation. — Le deuxième ion commence à apparaître pour une concentration en ETD de 60 % et présente une absorption très différente de celle du premier ion. Il faut remarquer que l'ionisation qui produit en général un effet bathochrome, s'accompagne ici d'un net effet hypsochrome, avec un nouveau maximum d'absorption à 4.550 Å au lieu de 5.200 Å.

Les spectres présentent deux points isobestiques, à 4.750 Å et 5.450 Å ; pour les calculs du coefficient d'ionisation, nous avons cependant choisi la longueur d'onde 5.200 Å, où la différence entre les deux densités extrêmes est la plus grande.

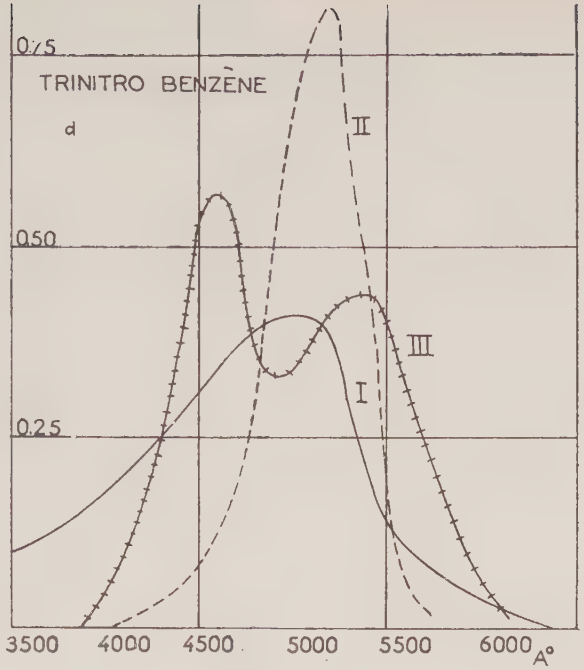


Fig. 7.

I Molécule associée.
II Premier ion.
III Deuxième ion.

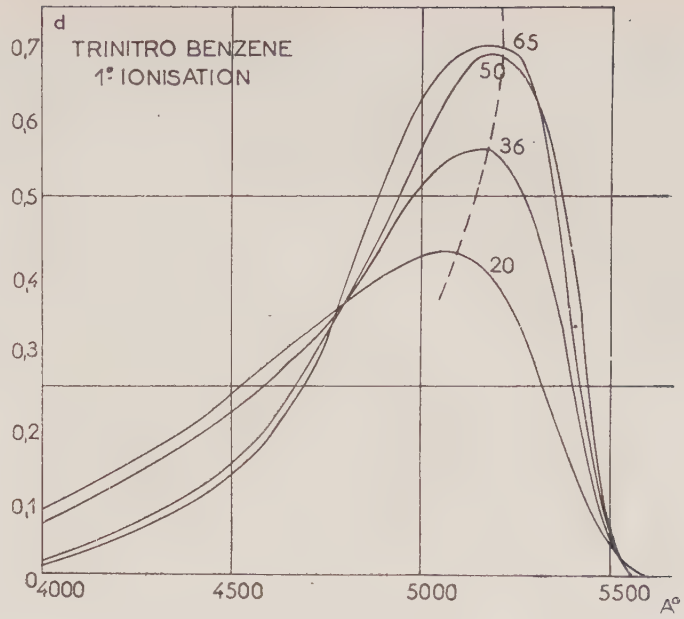


Fig. 8.

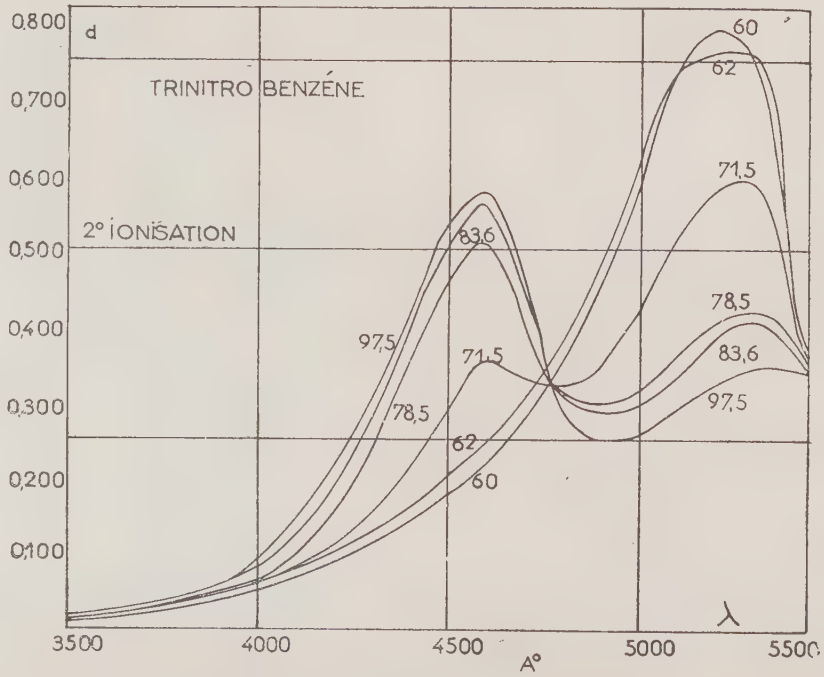


Fig. 9.

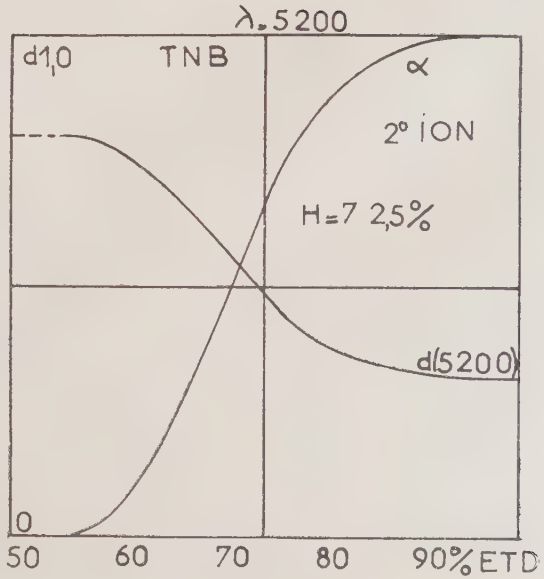


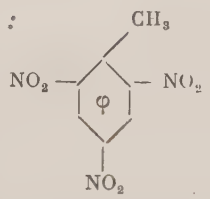
Fig. 10.

Comme la densité d_1 est inférieure à la densité d_2 à cette longueur d'onde, les calculs ont été effectués par la formule suivante :

$$\alpha_2 = \frac{d_1 - d}{d_1 - d_2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} d_1 = 0{,}790 \\ d_2 = 0{,}320 \end{cases}$$

La deuxième acidité est représentée par pK_2 = 18,00 (correspondant à 72,5 % d'ETD).

Trinitrotoluène :



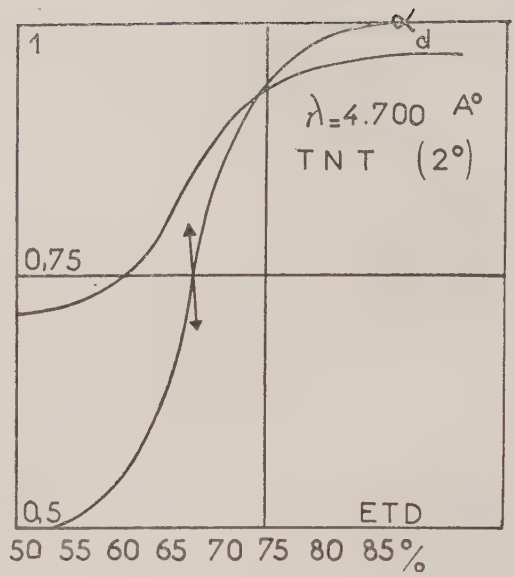


Fig. 13.

% ETD	60	65	70	75	80	85	90	95
d	0,790	0,700	0,610	0,480	0,390	0,350	0,330	0,320
α_2	0	0,192	0,383	0,670	0,850	0,935	0,980	1,00
Log $\frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}$ ...		— 0,62	— 0,21	+ 0,308	+ 0,75	+ 1,16	—	—

Le trinitrotoluène (TNT) se conduit d'une manière analogue au TNB.

Première ionisation. — La molécule, cependant associée, est deux fois moins colorée, et présente un maximum à la même longueur d'onde (5.150 Å).

Le coefficient d'ionisation est égal à 0,5 pour ETD % = 35, soit un pK de 14,45.

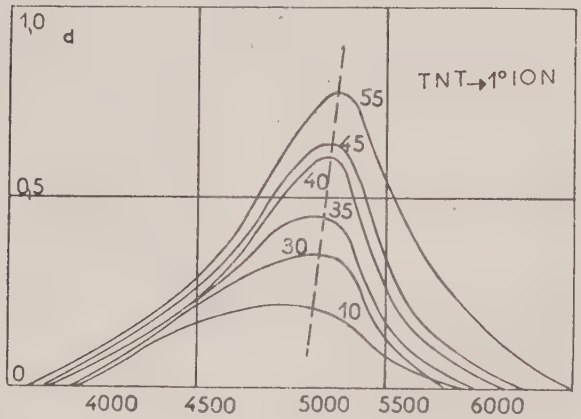


Fig. 11.

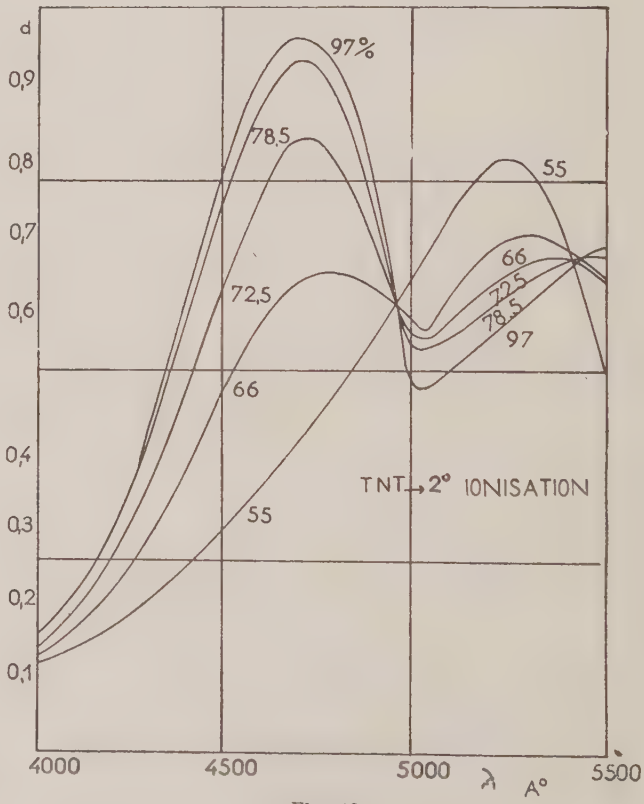


Fig. 12.

Deuxième ionisation. — L'effet hypsochrome produit par cette deuxième ionisation est encore plus

net, et les mesures du coefficient d'ionisation ont été effectuées à 4.700 Å, longueur d'onde du deuxième maximum.

La deuxième acidité présente un pK_2 égal à 17,55 correspondant à 67,5 % ETD, comme le montre la figure 13, page précédente.

Acide picrique : trinitro-2,4,6 phénol. — L'acide picrique est un acide très fort par sa première ionisation, et se conduit en solution aqueuse comme un monoacide.

Cependant, Eisenbrand ([2]) a signalé, en 1930, que ce composé présentait une autre dissociation pour laquelle il a donné les deux valeurs : 3.10^{-15} et $1,6.10^{-16}$ (sans pouvoir choisir), valeurs obtenues en opérant dans des solutions de soude concentrées. Brockmann et Meyer ([51]) montrent, par titrage potentiométrique dans ETD anhydre, que ce corps consomme trois équivalents de base pour atteindre le point d'équivalence.

L'acide picrique en solution dans les mélanges d'eau et d'ETD, existe d'abord sous forme d'ions picrate ; le spectre d'absorption commence à varier à partir de 20 %, pour rester stable au-dessus de 55 % d'ETD, mais les variations de densité optique sont faibles, atteignant au maximum 0,2. Il existe un point isobestique à 3.600 Å, et le deuxième ion présente un maximum de 3.800 Å. La solution passe du jaune citron à un jaune un peu plus orangé, lors de cette deuxième ionisation.

Par suite du faible écart existant entre les spectres des deux ions, les mesures de coefficients d'ionisation sont peu précises.

Coefficient d'ionisation.

des pK de l'ordre de 19 environ : seuls les polynitrobenzènes possédant au moins un atome d'hydrogène situé en -ortho par rapport à deux groupements -nitro, présentent une acidité décelable dans ces milieux. Ainsi, les dinitrobenzène, dinitro-2,4 toluène, trinitro-2,4,6 métaxylène, trinitrobenzène, trinitro-

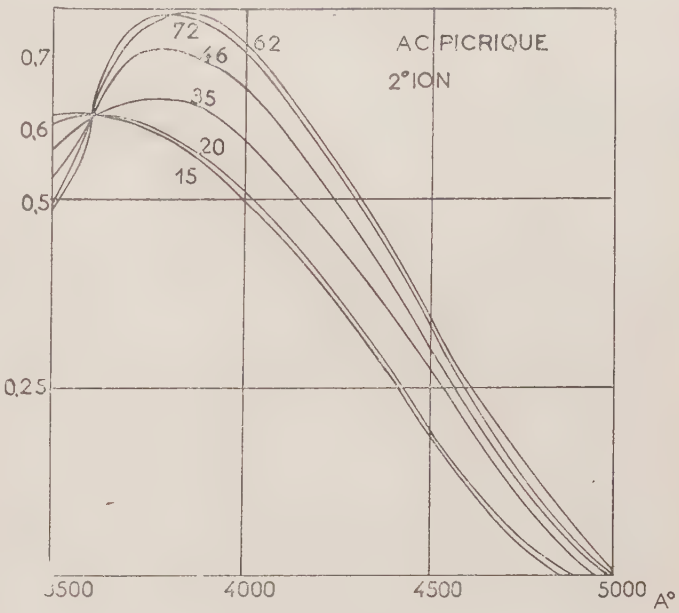


Fig. 14.

toluène, acide picrique, possèdent une ou deux acidités, tandis que le dinitro-2,6 toluène, le dinitro-2,4 mésitylène n'en montrent aucune.

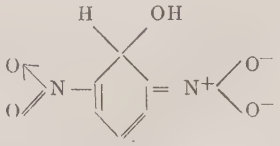
% ETD	20	25	30	35	40	45	50	55	60
d	0,580	0,590	0,600	0,630	0,650	0,680	0,710	0,730	0,740
	0	0,062	0,125	0,313	0,437	0,620	0,814	0,939	1,00

Le pK_2 correspondant à 42,5 % d'ETD ($\alpha = 0,5$) est égal à 15,10, mais cette valeur ne constitue qu'un ordre de grandeur, étant donné que la moindre erreur expérimentale sur la densité optique se répercute fortement sur le coefficient d'ionisation. Notre résultat se situe donc entre les deux valeurs d'Eisenbrand et nous n'avons pu mettre en évidence l'acidité supplémentaire indiquée par Brockmann.

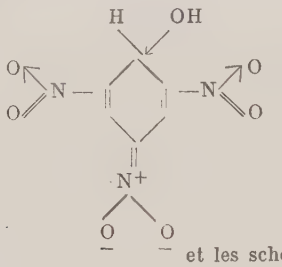
Essai d'interprétation des structures. — Les mélanges d'eau et d'ETD utilisés permettent de mesurer

Cependant, Brockmann et Meyer ont montré, par titrage potentiométrique, que ces corps pouvaient présenter une acidité supplémentaire dans l'éthylènediamine, lorsque l'on ajoute du méthylate de sodium ; ces ionisations supplémentaires peuvent difficilement s'expliquer par départ d'hydrogène à l'état d'ion. Nous avons donc été conduit à admettre comme les précédents auteurs que l'ionisation des polynitrobenzènes s'effectuerait suivant un mécanisme d'antibasicité, avec fixation d'ions HO^- provenant du solvant.

L'ion du dinitrobenzène pourrait être représenté par le schéma de valence suivant, et les schémas analogues.

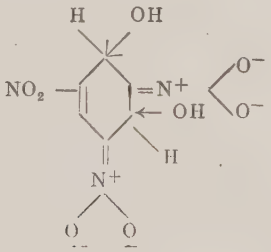


De même, le premier ion du trinitrobenzène pourrait se représenter par :



et les schémas analogues

Pour le deuxième ion, le schéma suivant contribuerait à la structure :



Le fait que les possibilités de conjugaison soient dans le deuxième ion moindres que dans le premier, rend compte de l'effet hypsochrome constaté dans ce cas.

Cette antibasicité permet également d'envisager une deuxième acidité pour le dinitrobenzène, bien qu'elle soit trop faible pour que nous ayons pu la déceler.

E. Nitriles.

Cyanure de p-*nitrobenzyle.* pK = 13,43.

Cyanure de benzyle. — Ce composé est le seul dérivé non nitré sur lequel nous avons pu effectuer une détermination approchée de la constante d'ionisation, car la méthode spectrographique ne s'applique que si les coefficients d'absorption de la molécule et de l'ion sont suffisamment différents.

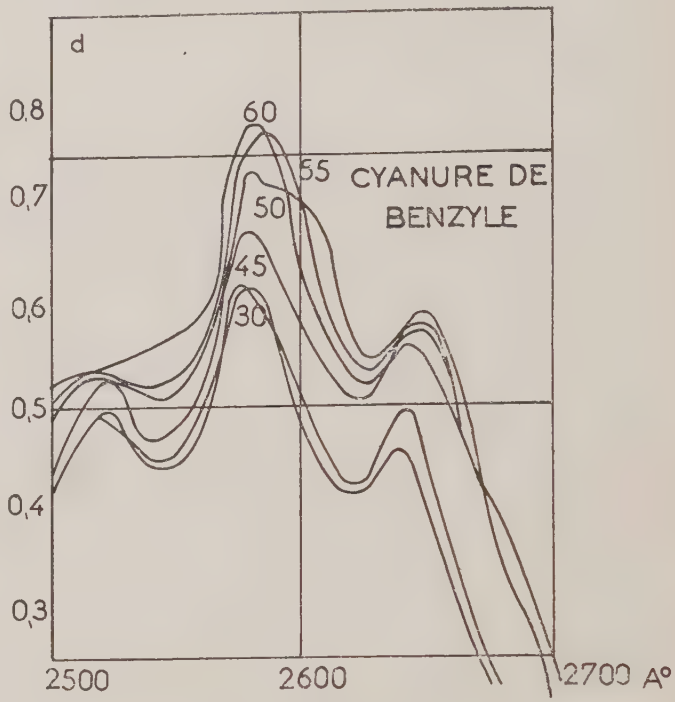


Fig. 15,

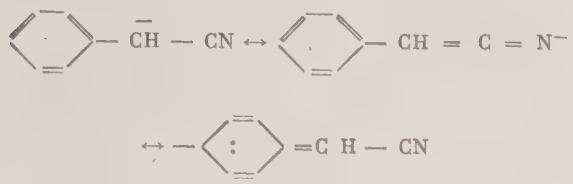
Le cyanure de benzyle n'absorbe que dans l'ultraviolet et son coefficient d'absorption maximum est beaucoup plus faible que celui des composés déjà étudiés. La solution de réserve était donc plus concentrée : 2,5 g/50 cm³ alcool.

Les différents spectres présentent deux maxima principaux à 2.580 Å et 2.650 Å, longueurs d'onde que nous avons choisies pour les mesures d'ionisation (la densité optique varie au maximum de 0,2).

% ETD	20	30	40	45	50	55	60
d 2.580	0,615	0,620	0,640	0,665	0,745	0,775	0,780
d 2.650	0,430	0,445	0,460	0,499	0,560	0,605	0,610
α (moyenne)	0	0,083	0,168	0,390	0,720	0,980	1,00

La valeur du pK est environ 15,75, mais la précision est certainement plus faible que dans nos déterminations antérieures.

L'ion peut être représenté par les schémas de valence suivants :



D'autres composés organiques, que nous avons étudiés, ne nous ont pas donné de résultats positifs. Ce sont, en particulier :

Corps trop facilement oxydables. —Dinitrodiphénylméthane, trinitrotriphénylméthane : l'ion coloré en bleu, apparaît pour des valeurs de H comprises entre 15 et 16, mais vire rapidement au rose et à l'incolore.

Corps réagissant avec ETD. — C'est le cas des cétones, telles que la benzylméthylcétone et la dibenzylcétone qui s'ionisent vers H = 15, mais dont la densité optique à 3.000 Å augmente rapidement. Nous pensons que ces composés ne peuvent être étudiés parce qu'ils forment avec l'éthylène diamine des alcoylidène-imines.

F. Extension de la fonction d'acidité H.

Par définition, la fonction d'acidité H est relative aux acides dont l'ionisation s'effectue suivant la réaction : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$. Elle concerne l'équilibre entre molécule neutre et ion organique chargé négativement.

Or, l'expérience a montré que cette fonction s'applique aux deuxièmes ionisations de composés tels que la picramine (fig. 5) ou le trinitrobenzène, pour lesquels les variations de $\log \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1}$ et $\log \frac{\alpha_2}{1-\alpha_2}$ sont linéaires et parallèles à celles de $\log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ correspondant aux monoacides ; c'est-à-dire que les valeurs de H obtenues sont les mêmes, que l'on utilise un monoacide, la première ionisation, ou la deuxième ionisation d'un diacide. Cette fonction d'acidité est donc valable pour les trois types d'ionisation suivants :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$
$$(AH_2) \rightleftharpoons (AH^-) + H^+$$
$$(AH^-) \rightleftharpoons (A^=) + H^+$$

Un tel fait a été également constaté par Deno ([28]), pour sa fonction d'acidité dans les mélanges eau - hydrazine.

En nous servant de la deuxième ionisation de la picramine et du trinitrobenzène, il nous a été possible de prolonger la fonction d'acidité H, jusqu'à une concentration de 85 % en ETD.

% ETD	H
5	12,03
10	12,50
20	13,30
30	14,05
40	14,90
50	15,80
60	16,80
70	17,80
75	18,30
80	18,70
85	19,00

Pour les faibles concentrations en ETD, la variation de H en fonction de la concentration n'est pas linéaire, de même, à partir de 75 %, la variation n'est plus proportionnelle à cette concentration, et s'infléchit légèrement, comme si la basicité du mélange hydrate d'éthylène diamine + éthylène diamine anhydre variait moins rapidement. Nous devons également remarquer le fait suivant :

Aucun des corps étudiés n'a présenté une demi-ionisation dans la zone de concentration 80-100 % en ETD, ce qui aurait permis de prolonger la fonction d'acidité jusqu'à l'éthylène diamine anhydre.

G. Etude de quelques produits non absorbants.

Parmi les composés dont nous avons déterminé les constantes d'acidité, certains peuvent être utilisés comme indicateurs visuels, par suite du changement de coloration qui accompagne leur ionisation. En particulier, tous les composés ayant servi à l'établissement de la fonction d'acidité sont des indicateurs parfaits.

Lorsque le produit dont on veut déterminer l'acidité ne présente pas d'absorption jusqu'à une longueur de 2.500 Å (limite de la gamme utilisable dans l'éthylène diamine), on ne peut plus recourir à la méthode spectrophotométrique directe, et nous avons essayé d'appliquer les propriétés des indicateurs étudiés dans les mélanges d'eau et d'éthylène diamine pour mettre au point un procédé permettant de repérer l'acidité d'un composé n'absorbant pas dans le visible ou l'ultra-violet.

Principe. — On constitue dans l'éthanol absolu une série de mélanges du corps à étudier et d'éthylate de sodium en quantité calculée, pour que ces mélanges correspondent à la demi-neutralisation de l'acide faible. On ajoute danc chacun de ces tampons une faible quantité connue d'un indicateur : tous les indicateurs nettement plus acides que le composé étudié sont alors dissociés en fournissant des ions colorés, alors que les indicateurs moins acides

restent sous forme de molécules neutres. Un indicateur dont l'acidité est voisine de celle du composé étudié présente une coloration plus ou moins proche de celle qui correspond à la demi-ionisation.

En opérant ainsi, on fixe rapidement l'ordre de grandeur du pK à déterminer et l'on peut ensuite le repérer avec plus de préci ion, en mesurant l'absorption des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre.

Partie expérimentale.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'acidité du malonate d'éthyle et de ses dérivés : méthylmalonate d'éthyle, phénylmalonate d'éthyle, benzylmalonate d'éthyle, éthoxyéthylmalonate d'éthyle.

L'acidité de ces esters semi-neutralisée n'agit ni sur la coloration du cyanure de *p*-nitrobenzyle, ni sur celle de la dinitro 2,4 aniline. Avec le malonate d'éthyle et le phénylmalonate d'éthyle, on perçoit une diminution d'intensité de la coloration, faible pour le nitro-3 carbazole, et très nette pour la dinitro-2,4 aniline.

Les trois autres dérivés n'agissent pas sur la coloration de ce dernier indicateur. Par conséquent, le malonate d'éthyle et le phénylmalonate d'éthyle ont une acidité comparable à celle de la dinitro-2,4 aniline (pK = 15,5 à 16) et les trois autres dérivés sont nettement moins acides. Afin d'obtenir un meilleur repérage, nous avons préparé les deux solutions suivantes, pour le malonate et le phénylmalonate :

A.	5 cm³	malonate d'éthyle	10^{-1} N	→ 10 cm³
	2,5 cm³	éthylate de sodium	10^{-1} N	
	0,1 cm³	dinitraniline	10^{-3} N	
B.	2,5 cm³	éthylate de sodium	10^{-1} N	→ 10 cm³
	0,1 cm³	dinitraniline	10^{-3} N	

Les mesures de densités optiques, effectuées à 5.450 Å ont donné :

Malonate d'éthyle		*d*	Phénylmalonate d'éthyle		*d*
A_1	→	0,099	A_2	→	0,112
B_1	→	0,142	B_2	→	0,142

pour des épaisseurs de 1 centimètre.

Le phénylmalonate d'éthyle se montre donc un peu moins acide que le malonate, puisque la densité optique de la solution A_2 est plus forte que celle de la solution A_1.

Ces deux composés ont des pK de l'ordre de 15,75 ± 0,2 et l'on ne peut en préciser davantage les valeurs, car il faut remarquer que la densité optique des solutions B n'est pas aussi forte que celle qui est obtenue dans les mêmes conditions dans l'éthylènediamine : la dinitro-2,4 aniline n'est pas complètement ionisable en présence d'un excès d'alcool. Egalement, si l'on effectue le même essai sur le dinitrobenzène, la coloration rouge ne commence à apparaître que dans des solutions d'éthylate de sodium, de concentrations supérieures à 1 N.

La basicité du milieu est limitée ici par celle de l'ion éthylate et par le faible pouvoir ionisant de l'alcool : si l'on compare les valeurs trouvées pour les pK dans l'alcool par Stearns et Wheland ([27]), et nos valeurs (rapportées à l'eau), on voit que :

	Solvant		
	Alcool	ETD	
Dinitro-2,4 diphénylamine	17,71	14,65	pK
Dinitro-2,4 aniline	18,46	15,80	

les différences sont de 2,66 et 3,06. Le produit ionique de l'alcool est de 10^{-19} environ, de sorte qu'en présence d'éthylate 0,025 N, le sel coloré de la dinitraniline est déjà alcoolisé en grande partie.

Cette méthode employant l'éthanol comme solvant n'est donc utilisable que pour les composés qui présentent des pK inférieurs à 16 (rapportés à l'eau).

Conclusions.

L'acidité du malonate d'éthyle est plus faible que celle obtenue par Bell ([24]) (pK = 12,9) par une méthode cinétique indirecte.

Le malonate est le plus acide des composés de la série (pK # 15,75.)

Le phénylmalonate est un peu moins acide (pK # 15,85). Les autres dérivés ont une acidité inférieure à 10^{-16}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Lowry T. M. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **4**, 35, 815.
(2) Eisenbrand J. et von Halban H. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1930, **146** A, 111,
(3) Rumpf P., Girault G. et Schaal R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 554.
(4) Hall N. F. et Conant. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 3.047, 3.062.
(5) Hall N. F. et Werner T. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2.367.
(6) Hall N. F. — *J. Am. Chem. Soc.* ,1930, **52**, 5.115.
(7) Conant J. B. et Wenrer T. H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4.436.
(8) Kolthoff et Willman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1.007.
(9) Hall N. F. et Spengeman W. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2.487.
(10) Hall N. F. et Meyer F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2.493.
(11) Lemaire H et Lucas H. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5.198.

(12) Sumokarova I. et Usanovich M. — *Acta Physico Chimica U.R.S.S.*, 1946, **21**, 841.
(13) Hammet L. P. et Dietz N. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4.795.
(14) Hammett L. P. et Deyrup A. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4.239.
(15) Hammett L. P. et Deyrup A. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2.721.
(16) Hammett L. P. et Paul A. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 827.
(17) Hammett L. P. et Lowenheim F. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2.620.
(18) Treffers H. P. et Hammett L. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1.708.
(19) Brandt J. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 997.
(20) Gordy W. et Stanford S. C. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 202.
(21) Conant J. B. et Wheland G. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1.212.
(22) mc Ewen W. K. — *J. Am. Chem. Soc*, **58**, 1.124.
(23) Unmack. — *Zeit, Phys. Chem*, 1928, **45**, 133.
(24) Bell R. P. — *Trans Far. Soc.*, 1943, **39**, 253.
(25) King C. V. et Marion A. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 977.
(26) Schwarzenbach G. et Sulzberger R. — *Helv. Chim.*, *Acta* 1944, **27**, 348.
(27) Stearns R. S. et Wheland G. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2.025.
(28) Deno N. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2039.
(29) Auerbach F. — *Ber.*, 1905, **38**, 2,833.
(30) Euler H. et Euler A. — *Ber.*, 1906, **39**, 344.
(31) Souchay P. et Schaal R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 819.
(32) Michaelis L. — *Ber.*, 1913, **46**, 3.683.
(33) Muller H. J. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, 143.
(34) Darmois E. et Perrin J. — *C. R. Ac. Sciences*, 1923, **177**, 762.
(35) Perret E. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 590.
(36) Knox. — *Zeit., f. Elektrochem*, 1906, **12**, 477.
(37) Souchay P. et Schaal R. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 822.
(38) Souchay P. et Hessaby. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 614.
(39) Wegscheider R. *Monatsh*, 1895, **16**, 153.
(40) Chauvelier J. et Gaudemart M. — *C. R. Ac. Sciences*, 1951, **232**, 167.
(41) Edsall J. T. et Blanchard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2337.
(42) Wadano M. — *Ber.*, 1934, **67**, 191.
(43) Schaal R. et Rumpf P. — *C. R. Ac. Sciences* 1949, **228**, 926.
(44) la Mer V. L. et Downes H. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1.840.
(45) Walden P. et Birr E. J. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1932, A**163**, 281.
(46) Wolf J. P. — *Ann. Chim.*, 1953, **8**, 201.
(47) Bronsted et Wynne-Jones W. — *Trans. Far. Soc.*, 1929, **25**, 59.
(48) *Organic Synthèses*, II coll., 181.
(49) Prytz M. — *Acta Chem. Skand.*, 1947, **1**, 507.
(50) Moss M. L. et Elliott J. H. — *Analyt. Chem.*, 1948, **20**, 784.
(51) Brockmann H. et Meyer E. — *Ber.*, 1954, **87**, 81.
(52) Putnam G. L. et Kobe K. A. — *Trans. Electr. Proced.*, 1938, **74**, 100.
(53) Baldwin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A**162**, 228.
(54) Schaal R. — *C. R. Ac. Sciences* ,1954, **238**, 2.156.
(55) Ziersch P. — *Ber.*, 1909, **42**, 3.799.
(56) Spitzer L. — *Ann. Chim. Appl.*, 1939, **29**, 219.
(57) Morgan J. — *J. Chem. Soc.*, 1931, 3.283.
(58) Juliard B. — *Bull. Soc. Chim.*, **33**, 1.175.
(59) Fritz J. S. — *Acid-Base Titrations in non aqueous Solvants*, 1952, **31**.
(60) Foster R., Hammick D. et Wardley M. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 3.817.
(61) Salm. — *Zeit., F. Phys. Chem.*, 1907, **54**, 477.
(62) Radulescu. — *Bull. Soc. Chim. Roum.*, 1935, **17**, 68.

Tableau des constantes d'ionisation

Bases faibles.	pK_{AB}	
Acétaldoxime	+ 0,46	Cryoscopie (nitrate de potass.).
Acétoxime	+ 1,23	
Urée	+ 0,53	
Thiourée	— 0,70	
Diméthlypyrone	+ 0,40	
Formamide	— 0,14	
Acétamide	— 0,09	
Propionamide	— 0,22	
Méthylacétamide	+ 0,18	
Diéthylformamide	+ 0,04	
Acétanilide	— 1,45	Electrométrie (nitrobenzène).
Oxyde d'isopropyle	— 3,20	
Oxyde d'éthyle	— 3,80	
Oxyde de butyle	— 4,00	

Acides faibles.	pK_2	pK_1	
Acide sulfhydrique	14,82		Cryoscopie (sulfate de sodium).
Inositol	13,50	14,96	
Glycol	14,18		
Glycérol	14,00		
Butène-2 diol	14,15		
Butyne-2 diol	12,94	14,82	
Diéthylèneglycol	14,07		
Erythritol	13,72		
Pentaérythritol	13,50		
Mannitol	13,13	14,70	
Sorbitol	13,18	14,60	
Dulcitol	13,18		
Gluconate de sodium	13,38		
Glucose	11,96	14,05	
Xylose	11,87	14,30	
Sorbose	12,05	14,22	
Fructose	11,86	13,94	
Arabinose	12,00	14,72	
Rhamnose	12,10	15,00	
Mannose	11,82	14,15	
Acétaldoxime	12,62		Cryoscopie (NO_3K)
Acétoxime	12,83		
Propylèneglycol-1,2	14,30		
Triéthanolamine	14,15		
Diéthanolamine	14,70		
Dinitro-3,6 carbazole	13,05		Spectrophotométrie dans l'éthylènediamine.
Cyanure de *p*-nitrobenzyle	13,45		
Dinitro-2,4 diphénylamine	14,65		
Nitro-3 carbazole	15,10		
Dinitro-2,4 aniline	15,80		
Dinitro-1,3 benzène	16,80		
Picramine	12,25	17,55	
Dinitro-2,4 toluène	17,12	15,10	
Trinitrométaxylène	16,05		
Trinitrobenzène	14,40	18,00	
Trinitrotoluène	14,45	17,55	
Trinitrophénol (2°)	—	15,10	
Cyanure de benzyle	15,75		
Malonate d'éthyle	15,75		
Phénylmalonate d'éthyle	15,85		

RÉSUMÉ

Pour permettre l'étude des très faibles constantes d'ionisation de composés organiques nous avons employé trois groupes de techniques différentes.

I. - Cryoscopie dans les mélanges salins.

Nous avons mis au point une méthode nouvelle de mesure des constantes d'ionisation comprises entre 10^{-12} et 10^{-15}, basée sur l'emploi de la cryoscopie dans les mélanges salins.

Cette méthode exige que les corps soient suffisamment solubles dans le milieu utilisé (0,4 M), mais présente de nombreux avantages, dans ce domaine d'ionisation situé entre 10^{-12} et 10^{-15}, sur la méthode électrométrique généralement employée pour les acides et les bases plus fortes.

Lorsque l'on ajoute un électrolyte à ion commun, tel que l'acide nitrique, dans le mélange eau-nitrate de potassium, ou la soude dans le mélange eau-sulfate de sodium, seul, l'ion non commun participe à l'abaissement cryoscopique ; de plus, cet abaissement est rigoureusement proportionnel à la concentrarion de l'ion non commun (H^+ ou HO^-), de sorte que la précision obtenue dans la mesure de ces concentrations, est meilleure que dans l'électrométrie, où les indications des électrodes sont proportionnelles aux logarithmes et non aux concentrations elles-mêmes. Au point de transition du sulfate de sodium anhydre-sulfate de sodium décahydraté (32,8°), nous avons étudié, en présence de lessive de soude, les constantes d'ionisation de polyols et de sucres (mono- et bi-acides), ainsi que de l'acide sulfhydrique.

Dans le mélange nitrate de potassium-eau, nous avons d'abord étudié des bases faibles, de pK_{AB} (au sens de Bronsted) compris entre — 1 et + 2, en présence d'acide nitrique. Puis, en présence de lessive de potasse, nous avons appliqué la même méthode à quelques acides faibles, qui n'étaient pas suffisamment solubles dans le sulfate de sodium, ou qui y présentaient un abaissement moléculaire insuffisant par suite d'une association moléculaire importante.

Afin de comparer les résultats obtenus dans ces milieux différents, nous y avons mesuré les constantes d'ionisation du même composé (glycol). Les résultats trouvés dans les deux cas sont très proches : $0,66.10^{-14}$ et $0,75.10^{-14}$, et cet accord est également très satisfaisant avec la valeur obtenue électrométriquement par Michaelis.

II. - Electrométrie dans le nitrobenzène et l'acide dichloracétique.

Afin de pouvoir mesurer les constantes d'ionisation de composés dont la solubilité n'est pas assez forte en solution aqueuse, ou dont les constantes sont inférieures à 10^{-15}, nous avons employé des solvants non aqueux.

Pour les bases très faibles, nous avons étudié la méthode électrométrique dans le nitrobenzène et dans l'acide dichloracétique.

Les titrages ont été faits à l'aide d'une électrode à quinhydrone ou d'une électrode à chloranile dans le solvant anhydre, avec l'acide perchlorique comme agent de titrage. La mesure du potentiel normal apparent du couple acido-basique, que forment la base faible étudiée et l'ion correspondant, permet d'établir une échelle de basicité relative dans le nitrobenzène, dont l'origine fixée arbitrairement, est donnée par la valeur du pK de la diméthylpyrone, déterminée dans l'eau par plusieurs méthodes (dont la cryoscopie dans le nitrate de potassium : pK = + 0,4). Cette échelle de basicité permet d'extrapoler à l'eau les valeurs obtenues dans le nitrobenzène.

Ces solvants permettent le dosage analytique de composés trop faibles pour être titrés dans l'eau ou même dans l'acide acétique, car l'acétamide donne encore un point d'équivalence net. Dans ce but, l'acide

dichloracétique est plus facilement utilisable, car toutes les bases plus fortes que l'ion dichloracétate se comportent comme le font les bases fortes dans l'eau : le point d'équivalence est très net, et permet un dosage précis. Par contre, l'acide dichloracétique s'est révélé moins intéressant pour la détermination de constantes d'ionisation, car son produit ionique assez élevé limite le domaine d'acidité utilisable.

III. - Spectrophotométrie — Acides faibles.

Nous avons mis au point une méthode de mesure des constantes d'ionisation d'acides très faibles, qui permet de déterminer pour la première fois des pK allant jusqu'à 19.

A. *Fonction d'acidité dans les mélanges eau-éthylènediamine.*

La fonction d'acidité H représente pour ces solvants mixtes la capacité de prendre un proton à un acide faible. Par définition, cette fonction H est représentée par la formule :

$$H = -\log \left([H^+] \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{AH}} \right)$$

et s'identifie au pH en solution aqueuse diluée. L'expérience a montré que le rapport $\frac{f_{A^-}}{f_{AB}}$ ne dépend pas de l'indicateur, pourvu que les indicateurs s'ionisent suivant l'un des trois schémas :

$$AH \leftrightharpoons A^- + H^+$$
$$AH_2 \leftrightharpoons (AH)^- + H^+$$
$$(AH)^- \leftrightharpoons A^{--} + H^+$$

Cette fonction s'étend de 12 à 19, lorsque la concentration en éthylènediamine augmente de 5 à 85 %. On l'a déterminée en employant les indicateurs suivants :

— dinitro-3,6 carbazole, cyanure de *p*-nitrobenzyle ;

— dinitro-2,4 diphénylamine, nitro-3 carbazole ;

— dinitro-2,4 aniline, dinitro-1,3 benzène.

B. *Application aux polynitrobenzènes.*

La fonction H a été appliquée à un certain nombre de composés organiques et, en particulier, aux polynitrobenzènes, qui présentent une acidité décelable, c'est-à-dire un pK inférieur à 19, lorsqu'ils renferment un atome d'hydrogène fixé sur le cycle *ortho*, par rapport à deux groupements nitro.

Cette ionisation s'effectuerait cependant par fixation d'ions HO^- du solvant (antibasicité), plutôt que par départ d'un ion H^+.

C. *Application des indicateurs étudiés aux malonates d'éthyle.*

Les malonates d'éthyle ne peuvent être étudiés dans l'éthylènediamine, par suite d'une réaction avec ce solvant.

Nous avons repéré leur acidité en solution dans l'alcool absolu, à l'aide de l'éthylate de sodium et des indicateurs précédemment étudiés.

Les malonates d'éthyle et phénylmalonate d'éthyle présentent une acidité comparable à celle de la dinitro-2,4 aniline (pK = 15,80), dont ils font reculer l'ionisation en ion coloré. Les autres dérivés sont moins acides.

Cette méthode n'est applicable qu'aux acides dont le pK (rapporté à l'eau) est inférieur à 16, mais elle convient même dans le cas où l'acide faible ne présente pas d'absorption dans le visible et l'ultra-violet.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

FONCTIONS D'ACIDITÉ.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Décembre 1954.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Pour le Doyen ;

L'Assesseur :

Robert Lévy.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Jean Sarrailh.